

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

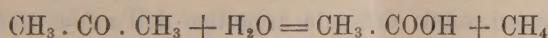
Seduta del 19 maggio 1907.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota X del Socio
G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Ancuni anni or sono nella nostra quinta Nota ⁽¹⁾ intorno ai nostri studi sulle azioni chimiche della luce abbiamo descritto una esperienza che riguardava l'*idrolisi dell'acetone*. Come venne allora dimostrato, per azione della luce in soluzione acquosa l'acetone si scinde in acido acetico e metano secondo l'uguaglianza



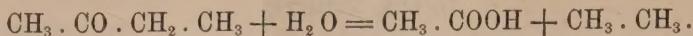
Questa singolare reazione, che finora in nessun modo è stata altrimenti effettuata, meritava naturalmente uno studio ulteriore, nel senso di estenderla a tutti i principali composti del tipo acetouico per vedere se possedesse i caratteri della generalità. Dal ricco materiale sperimentale che si trova in corso di preparazione, pubblichiamo in questa prima Nota quella parte che ci sembra sufficientemente elaborata.

Idrolisi del metiletilchetone.

Prima nostra cura fu naturalmente quella di vedere se la detta scissione fosse applicabile agli omologhi dell'acetone. Nel caso suindicato era

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, serie 5^a, vol. 12, I, pag. 235.

da attendersi la formazione d'acido acetico ed etano, oppure metano ed acido propionico. L'idrolisi avviene secondo la prima possibilità nel senso:



La relativa esperienza venne eseguita nel seguente modo. In un matraccio chiuso alla lampada si espose al sole durante i mesi estivo-autunnali 100 gr. di metiletilchitone sciolti in un litro d'acqua bollita, dopo avere accuratamente sostituita l'aria con anidride carbonica. Dopo l'esposizione si notavano nel liquido senza colore alcune gocce oleose, dense, colorate in giallo bruno. Aprendo il pallone, si svolse spontaneamente circa un litro di gaz, che venne raccolto con una opportuna disposizione di apparecchi; per riscaldamento del pallone a b. m. se ne ebbero delle altre quantità che vennero trascurate. Il gaz raccolto fu sottoposto ad una accurata analisi in due distinte porzioni negli apparecchi di Hempel. Dopo essere stato trattato successivamente con bisolfito sodico, con acido solforico fumante e con acido pirogallico in soluzione alcalina, ai quali solventi esso quasi nulla cedette, si dimostrò essere costituito esclusivamente da *etano*.

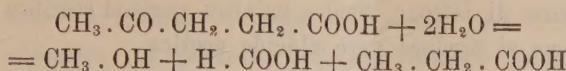
Esaurito così l'esame della parte gassosa, si passò a quello della parte liquida. La soluzione da cui venne estratto l'*etano*, liberata per filtrazione dalle gocce oleose già menzionate, ha reazione marcatamente acida, e fu però bollita con un eccesso di carbonato calcico puro ed indi esaurita con etere. Quest'ultimo estraé dell'altra materia oleosa, che, assieme a quella separata per filtrazione, ammontava a circa 2 gr. Si tratta di prodotti complessi, che per ora non furono esaminati ulteriormente. Il liquido acquoso, contenente il sale di calcio, venne portato a secco; si ebbe così un residuo solido di circa 2 gr. Questo residuo sciolto in acqua e precipitato frazionatamente con nitrato argentico, dette, in tutte le singole porzioni, all'analisi esattamente i numeri voluti dal sale argentico dell'*acido acetico*.

È assai probabile dopo ciò, che anche gli altri chetoni della serie grassa avranno in soluzione acquosa alla luce un contegno analogo a quello dell'*acetone* e del metiletilchitone, ma intorno a queste sostanze non abbiamo fatto per ora ulteriori studi, rimandandoli ad altra occasione. Ci siamo occupati invece dell'*acido levulinico* per vedere se anche gli acidi chetonici fossero in grado di subire una analoga idrolisi.

Idrolisi dell'acido levulinico.

Era da aspettarsi che questo acido si scindesse in soluzione acquosa per azione della luce, negli acidi acetico e propionico, ma invece la reazione non procede in questo modo e per quanti frazionamenti facessimo non ci fu possibile di dimostrare la presenza del primo dei due acidi cercati. Si ebbe invece il secondo ed assieme a questo assai probabilmente l'*acido formico*;

la ricerca dovette essere però indirizzata a scoprire l'eventuale formazione di alcool metilico, perchè l'idrolisi avrebbe potuto avere il seguente esito:



Così crediamo realmente sia da interpretarsi il fenomeno, senza però poter dare per la formazione dei due primi prodotti, prove sufficientemente sicure.

Alla luce vennero esposti in tutto 188 gr. d'acido levulinico, riconosciuto prima esente da acidi grassi volatili, in soluzione sterilizzata di 1880 gr. d'acqua. L'esposizione ebbe la durata dei mesi di estate e d'autunno; il liquido si colora un po' in giallo senza produrre gaz.

Per l'elaborazione se ne distillarono a fuoco nudo 3 litri, rimpiazzando man mano l'acqua che passava. Il primo litro venne neutralizzato con carbonato sodico e ridistillato in serie, in modo da concentrare la parte volatile nel minor volume d'acqua possibile. Si ebbero così 15 cc. di liquido, che saggiato anzitutto con acido jodidrico nell'apparecchio di S. Zeisel, dette tracce di joduro d'argento. Pensammo allora di trasformare l'eventuale *alcool metilico* contenuto in queste prime porzioni del distillato, in aldeide formica. Facendone passare i vapori misti ad ossigeno sulla spirale di rame, avemmo un prodotto che dava la reazione rossa col cloridrato di fenilidrazina e cloruro ferrico, che è senza dubbio la più sensibile reazione dell'aldeide formica, ma non la più sicura. Le altre reazioni dettero risultato incerto.

Tutta la parte distillata, cioè il residuo del primo litro e gli altri due, questi naturalmente del pari neutralizzati con carbonato sodico, venne portata a secco. Si ebbero così 30 gr. di prodotto che conteneva però ancora molto acido levulinico. Per toglierlo, il residuo salino venne acidificato con acido solforico e distillato nuovamente, rimettendo a riprese l'acqua che passava. Il liquido distillato, acido, non dava più la reazione del jodoformio ed era però esente di acido levulinico. Venne saturato a caldo con carbonato di calcio e recato a secco; ne risultarono 7 gr. di sale, che ridisciolti in acqua furono sottoposti ad una precipitazione frazionata con nitrato d'argento. Tutte le singole porzioni, cristallizzate dall'acqua bollente, annerirono e furono però bollite fino ad esaurire la riduzione, che può attribuirsi alla presenza di *acido formico*. Queste singole frazioni dettero tutte all'analisi i numeri del sale argentico dell'*acido propionico*.

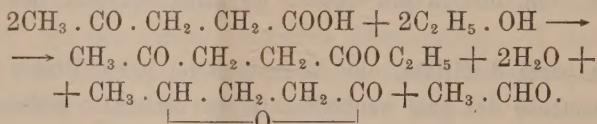
Acido levulinico ed alcool etilico.

Per comparare l'azione dell'acqua a quella dell'alcool etilico, abbiamo fatto la presente esperienza; il risultato è conforme al contegno dei composti

chetonici con gli alcool, da noi già più volte riscontrato. Una parte dell'acido levulinico si riduce ad acido 4-ossivalerianico, che noi abbiamo ottenuto in forma di lattone, mentre un'altra parte si eterifica; naturalmente accanto al primo si produce pure aldeide acetica.

Alla luce venne esposta per molto tempo una soluzione di 55 gr. d'acido levulinico in 275 cc. d'alcool assoluto. Distillando il liquido, passa assieme all'alcool, l'aldeide acetica, che venne riconosciuta col nitrato d'argento ammoniacale. Il residuo, liberato dall'alcool, non si scioglie completamente nel carbonato sodico; la parte insolubile, che l'etere estrae facilmente, seccata con carbonato potassico anidro distilla fra 203° e 206°. Se ne ebbero 25 gr. Per separare il lattone 4-ossivalerianico dall'etere levulinico, venne bollita con potassa. Distillando l'alcool formatosi e filtrando da qualche materia oleosa, che s'era separata, si ebbe la soluzione alcalina dei due acidi, di cui, come è noto, quello ossidrilico si trasforma facilmente nell'anidride lattonica già per semplice ebollizione con acidi minerali. Approfittando di questa circostanza, abbiamo acidificato e bollito con acido solforico diluito la detta soluzione potassica e l'abbiamo estratta con etere. La soluzione eterea ottenuta, cede al carbonato alcalino l'acido levulinico, ma trattiene il lattone valerianico. Quest'ultimo, seccato con carbonato potassico anidro, distillò intero a 205° e dette all'analisi i numeri voluti per il detto lattone. Gli autori ne danno il punto d'ebollizione a 207-208° (¹).

La reazione può essere rappresentata dallo schema:



Naturalmente non possiamo escludere che parte dell'acido ossivalerianico sia stato presente in forma di etere etilico, oltre che in quella di anidride lattonica.

Idrolisi del mentone.

Più che ai composti chetonici a catena aperta noi abbiamo rivolto la nostra attenzione a quelli ciclici e massime a quelli naturali, perchè questi, per più ragioni, dovevano presentare maggiore interesse.

Qui l'idrolisi non doveva condurre ad una vera scissione della molecola ma bensì soltanto all'apertura dell'anello. Così avviene di fatto e noi abbiamo già raccolto in proposito tutta una serie di osservazioni, che man mano pubblicheremo; per oggi ci limitiamo a descrivere i risultati ottenuti col mentone, che fu il primo chetone ciclico da noi studiato.

A più riprese abbiamo esposto alla insolazione dei mesi estivo-autunnali delle soluzioni di mentone nell'alcool acquoso.

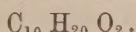
(¹) Vedi Beilstein, vol. I, pag. 566.

Complessivamente 260 gr. di mentone in 975 cc. d'alcool e 520 cc. d'acqua. In questi rapporti si ottiene un liquido limpido ed omogeneo. Durante l'insolazione l'equilibrio si turba e si separa uno strato oleoso sulla soluzione idro-alcoolica; il prodotto acquista reazione acida ed un odore particolare, che si avverte benissimo accanto a quello del mentone inalterato. L'elaborazione conviene eseguirla nel seguente modo.

Il contenuto dei tubi, diluito con circa l'egual volume d'acqua, venne neutralizzato con carbonato sodico in lieve eccesso, agitando ripetutamente, ed indi posto in un imbuto a robinetto. Si va separando così uno strato oleoso superiore, che contiene, assieme al mentone inalterato, un'aldeide di cui tratteremo più avanti.

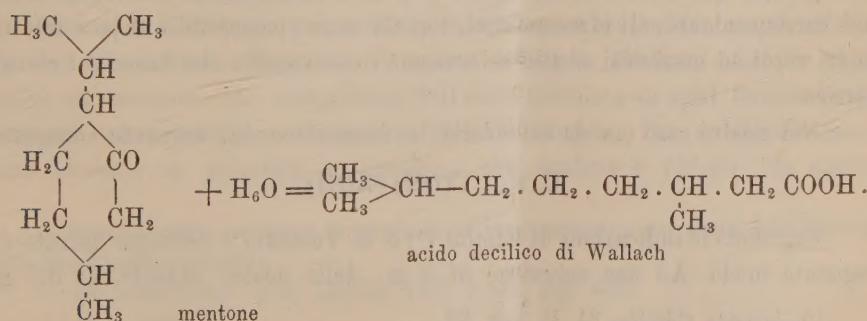
Il liquido sottostante trattiene quantità trascurabili delle materie oleose e può senz'altro distillarsi e concentrarsi allo scopo di ricavare il sale alcalino che contiene disciolto. Dopo distillato l'alcool, la detta soluzione alcalina, liberata per filtrazione da qualche lattigine resinosa, venne portata a secco. Si ebbe così un residuo salino (da 100 gr. di mentone 10,7 gr.), da cui con acido solforico potè essere messo in libertà un acido grasso, che estratto con etere e seccato sul cloruro di calcio, distillò alla pressione ridotta di 17 mm. fra i 149° e 158°. Rettificato a pressione ordinaria si ebbe un prodotto dal punto di ebollizione 249-252°.

L'analisi del suo sale argentico condusse alla formola d'un *acido decilico*.



Consultando in proposito la letteratura, fu facile convincersi che il nostro acido è identico con quello che O. Wallach ottenne dalla mentonossima per fusione con potassa caustica ⁽¹⁾. Questo autore dà per il suo prodotto il punto d'ebollizione a 249-251°.

L'idrolisi del mentone si compie però in modo analogo a quella dei chetoni saturi a catena aperta, soltanto che in questo caso non avviene una scissione della molecola, ma, come si disse, una semplice apertura dell'anello. Accettando la formola proposta dal Wallach, questa parte dell'idrolisi può rappresentarsi nel seguente modo:

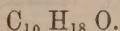


⁽¹⁾ Liebigs Annalen, vol. 296, pag. 126.

Questa però non è la sola metamorfosi che la luce determina nella soluzione acquoso alcoolica del mentone, ve n'è un'altra contemporanea anche più interessante. Il liquido oleoso succennato, che venne nel modo descritto separato dalla soluzione alcalina dell'acido decilico, non è formato soltanto dal mentone rimasto inalterato, ma contiene un'aldeide che si manifesta già all'odore. Siccome il mentone non si combina tanto facilmente col bisolfito sodico, abbiamo potuto servirci di questo noto reattivo per estrarre l'aldeide.

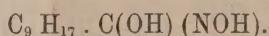
La parte oleosa del prodotto venne a tale scopo diluita col triplo volume d'etere ed agitata, mediante un agitatore meccanico, con la soluzione satura di bisolfito sodico, liberata dall'accesso di anidride solforosa. Si forma subito un'abbondante precipitato, costituito da squamette bianche d'aspetto sericeo, che venne lavato ripetutamente, per decantazione, con etere. Questo asporta tutto il mentone inalterato. Il composto bisolfitico, impastato ancora colla soluzione satura del reattivo, venne scisso con carbonato potassico a lieve calore ed il liquido risultante estratto con etere. L'estratto etereo, seccato con sulfato sodico anidro, dà per svaporamento l'aldeide quasi pura (da 160 gr. di mentone se ne ebbero 11,5 gr.), che distilla fra 193° e 197°. Per togliervi le ultime tracce di mentone, che poteva ancora contenere, l'abbiamo trasformata nuovamente nel composto bisolfitico e questo, dopo essere stato raccolto su tela, seccato su piastra porosa, spremuto fra carta e lavato con etere, dette per trattamento con potassa, un prodotto, che distillava tutto intero a 195°.

L'analisi dimostrò che la sostanza ha la stessa composizione del mentone, la sua formola è del pari



Essa è però un'aldeide; già il suo odore aggradevole, che ricorda quello del citronellale, lo stava ad indicando, la prova decisiva la si ebbe con la bella reazione dell'Angeli. Come è noto, egli ha dimostrato che il mezzo più sicuro di distinguere le aldeidi dai chetoni, consiste nel prepararne i corrispondenti derivati idrossammici mediante la soluzione alcalina del suo acido nitroidrossilamminico o meglio ancora dell'acido benzosolfidrossammico del Piloty. Con questi reattivi le aldeidi, e le aldeidi soltanto, si trasformano nei corrispondenti sali idrossammici, i quali sono riconoscibili ai loro sali rameici verdi ed insolubili ed alla colorazione rosso-violetta che danno col cloruro ferico.

Nel nostro caso era da attendersi la formazione del seguente composto:

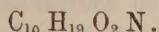


Seguendo le indicazioni di Rimini ⁽¹⁾ e di Velardi ⁽²⁾ abbiamo operato nel seguente modo. Ad una soluzione di 3 gr. della nostra aldeide, di 3,5 gr.

⁽¹⁾ Gazzetta chimica, 31, II, pag. 86.

⁽²⁾ Ibid, 34, II, pag. 66.

dell'acido di Piloty ⁽¹⁾ in 15 cc. d'alcool, venne aggiunta una soluzione di 4 gr. di potassa in 40 cc. d'alcool. La reazione si compie istantaneamente; si versa nell'acqua, dopo avere scacciato l'alcool a b. m., si toglie quasi completamente l'alcali con acido acetico e si precipita con acetato rameico. L'abbondante precipitato verde, che subito si produce, è il sale rameico dell'acido idrossammico. Esso venne raccolto su filtro, lavato con acqua e con alcool e scomposto a freddo con acido solforico al 20 %; l'acido idrossammico si separa oleoso, ma poi si solidifica; estratto con etere e purificato dal benzolo, dà squamette, bianche, perlaccce, che fondono a 108°-109°. L'analisi confermò la supposta composizione.



Il prodotto che si forma accanto all'acido decilico per idrolisi del mentone è, dunque, un'*aldeide* della stessa composizione.

Il suo punto d'ebollizione è di 195°; essa è otticamente attiva ed il suo potere rotatorio a 10°, per la luce del sodio, misurato in un tubo di un decimetro è

$$\alpha_D = + 9^\circ 40'.$$

Si trattava ora di vedere se la nostra aldeide fosse eventualmente identica col citronellale, di cui ha la composizione. Veramente già l'odore del nostro prodotto, sebbene simile a quello del citronellale, ne differisce alquanto. Inoltre gli autori danno per quest'ultimo il punto d'ebollizione che varia fra i limiti 202° e 208°; Semmler ⁽²⁾ consiglia d'ammettere il punto d'ebollizione 205°-206°. Il potere rotatorio varia assai e non può però esser preso in considerazione. L'acido idrossamico del citronellale è stato descritto dal Vellardi ⁽³⁾; egli trova per questo prodotto il punto di fusione 72°-74°. Per giudicare di questi dati con proprio criterio, abbiamo preparato da un campione di citronellale, favoritoci dalla ditta Schimmel e C°, il prodotto puro per mezzo del composto bisolfitico, seguendo le norme indicate dal Tiemann ⁽⁴⁾, ed abbiamo trovato che il citronellale così purificato bolle a 203°-204°; ne abbiamo poi preparato l'acido idrossammico ed abbiamo ottenuto un prodotto, molto più solubile in benzolo del nostro, dal punto di fusione 72°-73°.

Per ultimo abbiamo preparato i semicarbazoni tanto della nostra aldeide che del citronellale. Seguendo le norme ordinarie, abbiamo ottenuto dalla prima un composto che cristallizza dall'etere petrolico in aghi finissimi raggruppati, che riempiono facilmente tutto il liquido. Da un'aldeide meno pura avemmo da principio un prodotto che fondeva a 79°-80°, da quella

⁽¹⁾ Questo reattivo si trova fortunatamente in commercio e può aversi dalla fabbrica dello Schuchardt a Goerlitz.

⁽²⁾ Die aetherischen Oele. Leipzig, 1905, I vol., pag. 589.

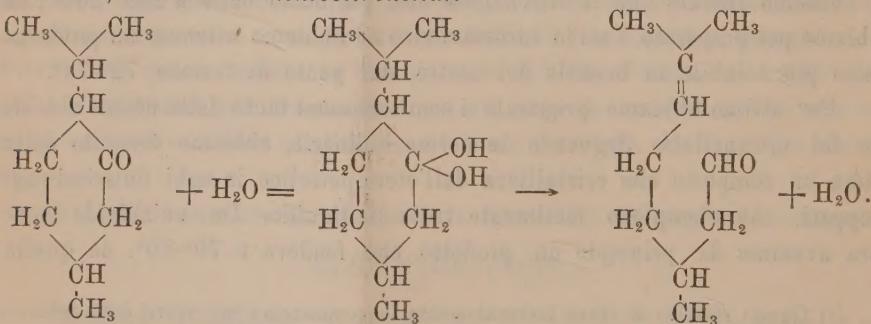
⁽³⁾ Loco citato.

⁽⁴⁾ Berichte, vol. 31, pag. 3306.

bollente a 195° si ottenne invece subito un *semicarbazone* fondente a 88°-89°. Pel semicarbazone del citronellale gli autori danno il punto di fusione 82°,5⁽¹⁾; ripetendone la preparazione col citronellale puro, abbiamo ottenuto un semicarbazone, che si presenta in piccoli aghetti d'aspetto del tutto diversi da quelli derivanti dalla nostra aldeide, che fondevano a 81°-82°.

Da tutto ciò crediamo si possa concludere che l'aldeide proveniente dal mentone, sia diversa dal citronellale ordinario; Otto Wallach, il celebrato studioso dei terpeni e delle essenze, ebbe dalla mentonossima, un alcool, il mentocitronellolo, da cui per ossidazione ottenne un'aldeide il mentocitronellale, che potrebbe essere identica alla nostra. Questo illustre autore⁽²⁾ dà per il suo prodotto il punto di ebollizione intorno ai 200° e per il relativo semicarbazone un punto di fusione identico a quello da noi trovato, cioè 89°. In seguito alla nostra preghiera di darci in proposito qualche indicazione ulteriore o consiglio, egli assai gentilmente ebbe a scriverci che riteneva probabile che i nostri due prodotti fossero identici; ci consigliava poi di preparare l'amide dell'acido corrispondente alla nostra aldeide, per vedere se fosse identica alla amide dell'acido mentonenico da lui preparata⁽³⁾. Speriamo d'avere in seguito maggior copia di materiale per eseguire queste prove; dall'acido idrossammico su descritto, si può, seguendo le indicazioni dell'Angeli, per semplice idrolisi, ottenere l'acido corrispondente alla aldeide impiegata, senza bisogno di ricorrere all'ossidazione, che, trattandosi di aldeidi non sature, presenta sempre qualche difficoltà. In altri casi, simili a questo, che saranno a suo tempo descritti, questo passaggio è stato da noi effettuato con grande nostro vantaggio.

Volendo ora in base ai risultati conseguiti ammettere un'apertura dell'anello del mentone analoga alla precedente, si potrebbe supporre che la luce determini prima l'addizione e poi successivamente l'eliminazione d'una molecola d'acqua nel seguente modo, e si arriverebbe così ad una probabile formola di costituzione dell'aldeide da noi ottenuta, che potrebbe, con riserva dirsi, identica al *mentocitronellale*:



(¹) Vedi Sammler, l. c., pag. 613.

(²) Liebigs Annalen, 296, pagg. 131 e 132.

(³) Liebigs Annalen, vol. 296, pag. 125

Per ultimo vogliamo dire che la soluzione idroalcoolica di mentone presentava già dopo breve insolazione (dal 27, XI al 30, I) reazione acida e l'odore particolare indicante un'incipiente idrolisi, mentre la stessa soluzione, conservata all'oscuro per 6 mesi, si mantenne inalterata. Lo stesso risultato negativo ebbe scaldando la soluzione di mentone in alcool acquoso a 170° per 6 ore.

Non possiamo infine chiudere la presente Nota senza aggiungere, che noi abbiamo in corso di studio assai progredito una larga serie di esperienze su vari chetoni ciclici naturali e di laboratorio; ci hanno dato risultati positivi, sebbene assai svariati, i seguenti composti: il cicloesanone ed i tre metilcicloesanoni isomeri, il diidrocavrone ed il cavrone stesso, la canfora ed il fencone; incerto ancora è il contegno del pulegone e del tujone. È nostra intenzione poi, e stiamo allestendo le necessarie esperienze, di studiare inoltre l'idrolisi dell'inosite e di altri composti non chetonici, e di estendere i nostri studi ai chetoni ciclici azotati come ad es. il tropinone ed la triacetonammina. Anche le reazioni invertite, che le belle ricerche del Bouveault hanno illustrato, non saranno da noi trascurate.

Chimica. — I quattro binitroderivati della ortobibromobenzina. Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Delle quattro binitrobibromobenzine derivanti dalla nitrazione dell'ortobibromobenzina, previste dalla teoria, due sole erano fin qui conosciute. Lo Schiff (Monatschafte für Chemie, 11, 336) aveva infatti trovato che trattando con una miscela di acido nitrico e solforico la nitrobibromobenzina $C_6H_2(Br)BrN(NO_2)_2$ p. f. 57°,8, si ottiene una miscela di due binitroderivati isomeri, di cui uno in maggior quantità avente la formula di struttura $C_6H_2(Br)_2BrN(NO_2)_2$ fondentesi a 115°, l'altro in molto minor copia dalla formula $C_6H_2(Br)_2BrN(NO_2)_2H$ fusibile a 71°. Noi abbiamo ripreparate queste binitrobibromobenzine ed entrambe furono ottenute per lenta evaporazione delle rispettive soluzioni nel solfuro di carbonio in cristalli nitidi e ben sviluppati. Lo studio cristallografico fu affidato al prof. Artini e noi ne riportiamo alcuni dati principali (Rend. del Regio Ist. Lombardo di scienze e lettere, serie II, vol. 38, 1905, pp. 846-849):

Binitrobibromobenzina $C_6H_2(Br)_2BrN(NO_2)_2H$, p. f. 115°. — Si-

stema trimetrico, classe bipiramidale rombica, $a:b:c = 0,7085:1:0,4961$, forme osservate: [1.0.0] [0.1.0] [0.0.1] [2.1.0] [1.0.2] [0.2.1] [1.1.1] [2.1.1]. I cristalli ottenuti da solfuro di carbonio hanno abito per lo più distintamente bipiramidale per lo sviluppo prevalente di [1.1.1].

Le facce [2.1.1] sono ordinariamente un po' curve ed imperfette; sempre poco sviluppate e non di rado affatto mancanti quelle dei prismi [1.0.2] [0.2.1]. Il piano degli assi ottici è parallelo a [1.0.0]. La bisettrice acuta, negativa, normale a [0.0.1]; mediocre la dispersione degli assi ottici con $\rho < v$; p. s. 2,313; p. m. 326,02; V = 140,95

$$\chi = 5,2247$$

$$\psi = 7,3743$$

$$\omega = 3,6584$$

Binitrobibromobenzina $C_6H \cdot Br \cdot Br \cdot (NO_2) \cdot H \cdot (NO_2)$, p. f. 71°. — Sistema monoclinico, classe prismatica, $a:b:c = 0,8708:1:0,5683$ $\beta = 89^\circ, 32'$. Furono osservati: [1.0.0] [0.1.0] [0.0.1] [1.1.0] [1.0.1] [2.0.1] [0.1.1] [$\bar{1}.1.1$] [1.1.1] [1.2.1]. I cristalli hanno abito vario secondo i solventi. Nel tipo più comune, nei migliori e più brillanti cristalli, che furono ottenuti dal solfuro di carbonio la [1.1.1] manca completamente e quando pure esista è sempre assai subordinata per lo sviluppo alla [$\bar{1}.1.1$]. Sfaldatura facile e perfetta secondo [1-0-1]. I piani degli assi ottici sono perpendicolari al piano di simmetria. Le bisettrici acute, negative, quasi normali a [1.0.1]; e precisamente quella per la luce gialla, fa 32° con l'asse Z nell'angolo β ottuso. Dispersione degli assi ottici discreta, $\rho < v$, p. s. 2,373; p. m. 326,02; V. 137,39,

$$\chi = 5,6808$$

$$\psi = 6,5236$$

$$\omega = 3,7074.$$

Sottponendo invece alla nitrazione colla miscela nitrico-solforica il nitrobenzolo $C_6 \cdot H_3 \cdot Br \cdot Br \cdot NO_2$, si ottengono tutti i tre binitrobibromobenzoli teoricamente possibili.

Nitrazione della nitrobibromobenzina $C_6 \cdot H_3 \cdot Br \cdot Br \cdot NO_2$, p. f. 85°, 2. — Si sospendono gr. 75 di nitrobibromobenzina in gr. 250 di una miscela di pesi uguali di acido nitrico $d. 1,54$ e solforico $d. 1,8$; si scalda a b. m. per due giorni, indi si versa in acqua fredda. Il prodotto oleoso separatosi, lavato ripetutamente con nuova acqua calda si rapprende per raffreddamento in una massa amorfa che, essiccatà e sciolta nel solfuro di carbonio (gr. 110), separa per raffreddamento circa gr. 25 di un prodotto fondentesi a 108-109° il quale ricristallizzato dallo stesso solvente, si fonde costantemente a 109°. La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,3179

Azoto cc. 24 a $t = 26 \text{ } h^\circ = 753$

Trovato N % 8,62

Calcolato per $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$ N % 8,58

Sciolta in etere etilacetico o nel solfuro di carbonio per lenta evaporazione del solvente si separa in bellissimi cristalli prismatici, splendenti, leggermente verdognoli, appartenenti al sistema monoclinico, classe prismatica (Artini, loc. cit., pag. 844), $a:b:c = 0,5717:1:0,6912$ $\beta = 63^\circ 41'$. Forme osservate: [1.0.0] [0.1.0] [0.0.1] [1.1.0] [$\bar{1}$.0.2] [0.1.1] [$\bar{1}$.1.1]. I cristalli ottenuti specialmente da solfuro di carbonio sono limpidi e brillanti, prismatici, allungati secondo l'asse verticale. La [0.0.1] e la [1.0.0] sono sempre assai strette; rara ed imperfettamente sviluppata la [$\bar{1}$.0.2]. Mediante compressione tra le dita, si può agevolmente determinare in questa sostanza degli scorrimenti secondo [1.0.0]. Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria, la bisettrice acuta per la luce gialla fa circa 27° con l'asse Z nell'angolo β ottuso. La dispersione degli assi ottici è forte $\rho > \nu$; p. s. 2,375; p. m. 326,02; V = 137,27.

$$\chi = 4,1682$$

$$\psi = 7,2908$$

$$\omega = 5,0394$$

Le acque madri, dalle quali erasi separata la binitrobibromobenzina p. f. 109° , riunite, forniscono per moderata concentrazione nuovi cristalli fondenti a $108-109^\circ$ ed in ultimo lasciano un olio il quale, dopo completa eliminazione del solfuro di carbonio, lasciato a sè, solidifica. Se si estraе ripetutamente questa massa con poco alcool caldo a $60-70^\circ$ si ottiene come residuo una polverina bianca cristallina (gr. 0,500) che è poco solubile nell'alcool e nell'etere, meno ancora nel solfuro di carbonio. Cristallizzata da quest'ultimo solvente si separa in scagliette quasi bianche, splendenti, fusibili costantemente a $156^\circ 4$. La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,1987

Azoto cc. 15,6 a $t = 27$ $h^\circ = 750$

Trovato N % 8,58

Calcolato per $C_6 H_2 Br_2 (NO_2)_2$ N % 8,58

Per lenta evaporazione di una soluzione del nuovo prodotto in una miscela di alcool ed etere si ottengono prismi tozzi o tavole appartenenti al sistema monoclinico, classe prismatica (Artini, loc. cit., pag. 848) $a:b:c = 1,7263:1:1,4846$. Forme osservate: [1.0.0] [1.1.0] [1.0.1] [$\bar{1}$.0.1]. I cristalli ottenuti dal solfuro di carbonio sono piccoli ed imperfetti, l'abito ne è prismatico secondo [1.0.] con forte prevalenza di [$\bar{1}$.0.1] su [1.0.1]: talora anche tabulari secondo [$\bar{1}$.0.1]. Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria. Sulla faccia [1.1.0], a luce gialla, una direzione di estinzione fa circa 37° con lo spigolo [1.0.0] [1.1.0] nell'angolo piano

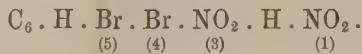
ottuso fatto da detto spigolo con [1.0.1][1.1.0], p. s. 2551; p. m. 326,02;
 $V = 127,80$

$$\chi = 6,3605$$

$$\psi = 3,6845$$

$$\omega = 5,4700$$

Le acque madri alcooliche dopo separato il prodotto fusibile a 156°,4 convenientemente concentrato separano ancora un po' di binitrobibromobenzina p. f. 109° (gr. 10) e da ultimo abbandonano grossi cristalli leggermente giallognoli, fondentisi a 60-70° (gr. 20) che ricristallizzati da solfuro di carbonio si fondono costantemente a 71°. Tali cristalli dalle proprietà chimiche, fisiche e cristallografiche (Artini, loc. cit., pag. 849) si dimostrarono identici a quelli descritti dallo Schiff e ottenuti per nitrazione della 1.3.4 nitrobibromobenzina, perciò a tale sostanza spetta senz'altro la formula:



Se la binitrobibromobenzina fondente a 109° più sopra descritta si scioglie in ammoniaca alcoolica e si riscalda per qualche tempo a 100°, si trasforma completamente nella nitrobibromoanilina fondentesi a 149° da noi descritta ed ottenuta per la prima volta riscaldando la nitrotibromobenzina $\text{C}_6 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{NO}_2$ p. f. 85°,4 con ammoniaca alcoolica. A questa anilina abbiamo dimostrato appartenere la formula $\text{C}_6 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_2$, ⁽¹⁾ perciò alla binitrobibromobenzina fondente a 109° spetterà la formula $\text{C}_6 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$. Per esclusione alla binitrobibromobenzina fondente a 156° si dovrà quindi assegnare la formula $\text{C}_6 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{NO}_2$.
^{(4) (3) (2) (1)}

(1) Rend. R. Acc. Lincei, 1906, vol. XV, serie V, fasc. 9 e 10.

Chimica. — Il più urgente problema della chimica. A proposito di una pubblicazione di Franz Wald. Nota del Socio Rafaele Nasini.

Con questo titolo ⁽¹⁾ il sig. Franz Wald ha pubblicato una interessante Nota negli *Annalen der Naturphilosophie* dell'Ostwald, nella quale egli si occupa anche molto gentilmente di quello che io ebbi a dire delle sue idee nella mia Memoria: *Sulle leggi fondamentali della stechiometria chimica e sulla teoria atomica* ⁽²⁾. Naturalmente il sig. Wald non è d'accordo con me e anche in una sua recente pubblicazione comparsa nella *Chemiker Zeitung* ⁽³⁾ egli insiste nella deduzione apparentemente aprioristica della legge degli equivalenti.

La Nota del sig. Wald, mentre mi costringe a scolarmi di certe eresie contro il senso comune che egli mi ha attribuito e che non mi sono mai sognato di dire nè di pensare, mi dà l'occasione di trattenermi di nuovo sopra un argomento che mi interessa assai e sul quale ormai da molte parti si comincia a discutere.

Innanzi tutto quale è questo problema più urgente, del quale la chimica si dovrà occupare prima che degli altri? Ecco le parole del Wald: *Non si può disconoscere che in avvenire la chimica deve arrivare ad equazioni nelle quali le sostanze che reagiscono ed i prodotti della reazione non sieno più singoli determinati individui chimici, ma invece fasi variabili qualitativamente nel modo il più completo.* Il problema si presenta veramente in forma un po' vaga. Qualche cosa di simile ho detto anche io recentemente in un mio saggio storico-critico sulla Chimica fisica, di prossima pubblicazione, vale a dire ho messo in evidenza l'importanza che ha lo studio di complessi uno sull'altro, sia in sè, sia per la chimica tecnologica e per altre scienze, quali la mineralogia, la geologia, la fisiologia. Nondimeno è lecito supporre che questo studio complicato dovrà avere sempre per base la conoscenza di ciò che avviene tra le singole specie chimiche costituenti le fasi. Ad ogni modo non vi è dubbio che il problema è degno che la chimica

⁽¹⁾ *Das nächste Problem der Chemie* von F. Wald, *Ostwald's Annalen der Naturphilosophie*, VI Bd.

⁽²⁾ R. Nasini, *Le leggi fondamentali della stechiometria chimica e la teoria atomica. Il discorso Faraday del prof. W. Ostwald*, Atti della R. Acc. dei Lincei, serie 5^a, vol. V, 1904; *Gazz. chimica italiana*, t. XXXVI, I, 540, 1906.

⁽³⁾ *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* von F. Wald, *Chemiker Zeitung*, 1906, n. 79.

fisica se ne occupi. Questo indirizzo di vedute per parte di un chimico tecnologo spiega anche perchè le sue idee abbiano molto seguito tra coloro che si sono dati alle applicazioni della nostra scienza ⁽¹⁾.

Ritorniamo alle idee del Wald sulle questioni fondamentali. Dirò subito come riguardo alla legge delle proporzioni definite siamo tutti d'accordo: è questione di definizione. Per solito si diceva e si dice nei trattati: le specie chimiche hanno composizione costante. L'Ostwald e il Wald preferiscono di dire: le specie chimiche sono sostanze con proprietà fisiche costanti e quindi hanno anche composizione costante. E questo è presso a poco evidente: sia perchè le proprietà fisiche sono, tutto il resto essendo uguale, una funzione della composizione e costituzione chimica, cosicchè due sostanze aventi uguale composizione potranno presentare differenti proprietà fisiche perchè ci mancano ancora i mezzi per affermare l'identità di costituzione, qualunque cosa per essa si intenda; ma non si dà che per pura accidentalità, e limitatamente pel solito a una o pochissime proprietà e a una sola temperatura, il caso inverso, che cioè due sostanze aventi proprietà fisiche uguali abbiano poi composizione differente. Sia perchè, dicendo che chiamiamo specie chimiche le sostanze con proprietà costanti, non c'è ragione di non includere nelle proprietà anche la composizione chimica. Con questo, secondo il Wald, si toglie molta della sua importanza alla legge delle proporzioni definite, giacchè siamo noi che artificialmente prepariamo e collezioniamo le sostanze formate dai componenti secondo proporzioni definite. Ma a me sembra che l'importanza non stia nella collezione, ma nel fatto che la collezione si possa fare: ritorno al paragone che feci altra volta, del collezionista dei vitelli a due teste: se egli non colleziona che simili bestie, non è da meravigliare che esse si trovino nella sua collezione, il meraviglioso è che esistano i vitelli a due teste. Così nel caso nostro l'importanza sta nel fatto che proprio ci siano sostanze a composizione fissa, non variabile — data l'esattezza dei metodi di osservazione — nemmeno in quei limiti in cui il Berthollet e più recentemente il Marignac credevano potesse variare.

Il sig. Wald parla della difficoltà di definire l'individuo chimico ⁽²⁾, e rimprovera il prof. Arhenius e me di non aver sentito il bisogno di esporre in che cosa un individuo chimico si differenzia da una fase a composizione variabile e se la prende colla teoria atomica. Eppure la teoria molecolare atomica permette proprio di stabilire la distinzione netta: nella specie chi-

(¹) Vedere la Memoria di F. Riedel, *Chemische Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistische Darstellung*. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1906, 2, 2113. Il Riedel comincia col dire che il chimico tecnico pensa e lavora, sotto vari punti di vista, in modo diverso dal chimico scientifico ed espone poi le idee del Wald e dell'Ostwald, mostrandosi ad esse favorevoli.

(²) Vedere anche la Nota del Wald, *Was ist ein chemisches Individuum?* Zeitschrift für physik. Chemie 28, pag. 13, anno 1899.

mica le molecole sono omogenee, nella fase sono eterogenee! Disgraziatamente non è possibile la verifica sperimentale, se non ci aiuta l'ultramicroscopio!

Quanto alla deduzione della legge degli equivalenti la questione mi pare che non abbia fatto un passo. L'Ostwald anche nel suo ultimo stupendo libro, *Leitlinien der Chemie* (¹) insiste nelle sue deduzioni, non nelle primitive, che sarebbero state del tutto aprioristiche, ma che non erano giustificate; sibbene nelle altre modificate, che, in sostanza, si riducono a questo: determiniamo gli equivalenti rispetto all'idrogeno o a un altro elemento, operazione puramente numerica e che non porta con sè altro effetto che di riferirsi a una quantità fissa di idrogeno, o dell'altro elemento, invece che di riferirsi a una quantità fissa, a 100, dei diversi composti: l'esperienza dimostra che se sul composto PbS (supponiamo di riferirsi all'equivalente di Pb rispetto ad S) si fa agire O si ha trasformazione di PbS in solfato di piombo per addizione integrale di ossigeno al solfuro di piombo, quindi gli equivalenti del piombo e dello zolfo restano gli stessi anche quando c'è unione coll'ossigeno: quindi la legge degli equivalenti, ossia la conclusione che i numeri che rappresentano le quantità in peso secondo le quali gli elementi si uniscono con 1 di idrogeno (numeri dedotti puramente e semplicemente in base alla legge delle proporzioni definite) rappresentano anche le quantità in peso secondo le quali gli elementi si uniscono fra loro (legge degli equivalenti — sperimentale — indipendente dalla legge delle proporzioni definite). L'Ostwald dice che è constatazione puramente qualitativa: a me proprio non pare e credo che non parrà a nessuno. È constatazione qualitativa — quando anche fosse esperimentalmente sufficiente — di un fatto assolutamente quantitativo, che cioè non resta nè piombo, nè zolfo in eccedenza. Quella indicata dall'Ostwald è proprio una delle strade — basandosi sopra constatazioni quantitative, le sole sicure — di giungere agli equivalenti. E non c'è dubbio che molte altre strade ci sono quando si invochi il riconoscimento di fatti quantitativi o di fatti qualitativi che sieno la constatazione sicura altri quantitativi. Così determinati gli equivalenti di O, di Cl, Br, J rispetto ad H, dal fatto che con quantità equivalenti di acqua e dei diversi acidi si ha con un metallo lo stesso volume di idrogeno o la stessa perdita in peso del metallo, si può pure dedurre la legge degli equivalenti, come si può per analogia dedurre dalla considerazione dell'equivalenza degli acidi e delle basi ecc. ecc.

La deduzione del Wald sebbene più difficile a seguirsi, causa le non sempre necessarie complicazioni matematiche, è dello stesso ordine di quella dell'Ostwald e già ne parlai nella mia Memoria (²). Quando egli ammette

(¹) W. Ostwald, *Leitlinien der Chemie*, Leipzig, 1906.

(²) Vedere, oltre il mio lavoro, anche le Memorie del Wald, *Verbindung und Substitution*, Z. physik. Chemie 25, 525, 1898; *Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie*, ibidem 26, 76, 1898.

una soluzione delle sue equazioni, implicitamente ammette che esista una relazione la quale è appunto l'espressione della legge degli equivalenti. Dice il Wald che io mi irrito perchè una delle equazioni si può dedurre dalle altre tre, mentre ciò è proprio una conseguenza della relazione che si cerca di stabilire! Io non mi irrito affatto, anzi! Solo constato: e constato che le quattro equazioni con quattro incognite costituiscono un sistema indeterminato e perchè ammettano una soluzione è necessario che sia verificata una equazione di condizione, che proprio esprime l'esistenza degli equivalenti: senza la verifica di quella equazione di condizione — e che si verifichi è un dato di fatto sperimentale — la soluzione simultanea delle quattro equazioni non sarebbe possibile.

Un tentativo fatto recentemente da C. Benedicks ⁽¹⁾ fondato sulla regola delle fasi non mi pare più fortunato, sebbene almeno il Benedicks, oltre a invocare la regola delle fasi come fanno l'Ostwald e il Wald, realmente sopra di essa fondi tutte le sue deduzioni, il che non fanno gli altri.

A me pare prima di tutto — e anche il Wald mi sembrerebbe di questa opinione — che non si possano considerare gli elementi costituenti una specie chimica come componenti indipendenti di una fase che sarebbe costituita dalla specie chimica stessa, la quale è caratterizzata dalla fissità dei costituenti; invece i componenti in un sistema di fasi si associano per definizione in proporzioni variabili per dar luogo appunto alle diverse fasi: in realtà le specie chimiche e gli elementi costituiscono, entro i limiti che si considerano, sistemi con un solo componente. Inoltre mi sembra che il Benedicks molto arbitrariamente si foggi il suo sistema di fasi: perchè si possa parlare di equilibrio bisogna che i diversi componenti siano in relazione uno coll'altro, ma se uno non esercita nessun'azione sull'altro, se sono perfettamente indipendenti, non si può parlare di equilibrio e di fasi: così p. es. non possono costituire sistema di fasi due o più sostanze solide messe l'una accanto all'altra entro l'acqua, ancorchè abbiano un componente comune, ma senza che una sostanza abbia azione sull'altra. Al più potrebbe dirsi che quando le tre sostanze immaginate dal Benedicks potessero realmente trovarsi in equilibrio nelle condizioni da lui precise, si verificherebbe la legge degli equivalenti ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Ueber die Deduktion der Stöchiometrischen Gesetze von Carl Benedicks*, Zeitschrift für anorganische Chemie Bd. 49, 284, anno 1906.

⁽²⁾ A proposito della Memoria del Benedicks, E. Baur pubblicò un lavoro, *Zur Begründung der Stöchiometrie* (Zeitschr. für anorganische Chemie, L pag. 199. Anno 1905) nel quale cerca di dimostrare in vari modi la necessità della legge degli equivalenti seguendo i criteri dell'Ostwald e del Wald. La prima dimostrazione sarebbe basata sulle condizioni di coesistenza delle fasi e si giunge alla conclusione che in una combinazione ternaria ABC valgono i pesi di combinazione che soddisfano alle combinazioni binarie AB e AC: la legge della equivalenza non verrebbe così, secondo il Baur, come conseguenza assolutamente necessaria, ma solo come molto probabile e facendo speciali ipotesi sul modo di fondere delle sostanze, che fondano cioè ilotropicamente. Nell'altra dimo-

Non sono certo però che nell'ipotesi che la pressione di B debba essere in equilibrio con AB e BC il principio che si vuol dimostrare non venga ad essere già ammesso. Ad ogni modo, prescindendo dalla realizzazione pratica del caso immaginato (Li, H e Cl che danno LiH, HCl e LiCl allo stato di fasi solide o liquide), non vedo come si possa parlare di fasi quando si hanno tre composti a proporzioni non variabili e che non possono dare che fasi gassose ciascuna colla stessa composizione della fase solida (¹).

Vengo adesso a quello che di me dice il sig. Wald. Egli rimprovera tanto il prof. Arrhenius che me di non aver sempre ben compreso le sue idee e di non aver letto tutto quanto egli ha scritto sull'argomento. E questo potrebbe anche esser vero. Ma è anche vero che egli alla sua volta non ha ben compreso ciò che io esposi nella più volte citata mia Memoria. Infatti il Wald mi attribuisce delle idee veramente curiose e crede che io sia caduto in simili spaventevoli errori logici per la mia educazione atomistica, educazione che suggerisce in genere deboli metodi di ragionamento e che comporta una cultura matematica che non va al di là della regola del tre. La chimica atomistica passa sopra agli scrupoli logici, egli dice, e questo dimostrerà a mio danno, a proposito di alcune mie deduzioni sulle leggi fondamentali della stechiometria! Egli mi attribuisce niente di meno che di credere alla possibilità che una combinazione definita possa constare di un numero variabile di atomi, e che anche l'atomo di uno stesso elemento possa variare di peso! E mi insegna che, anche ragionando in base a quella povera teoria atomica, che pur soddisfece alla mente di un Helmholtz e di un Mendeléeff e appaga quella di un Lord Kelwin, le mie affermazioni o deduzioni mancano di senso comune, perchè tra le altre cose porterebbero con sè la transmutazione degli elementi.

Io posso assicurare il Wald che non ho mai pensato simili enormità e la teoria atomica non c'entra per nulla. Per me, come per tutti, i pesi atomici rappresentano dei pesi che servono ad esprimere nel modo il più adatto la composizione invariabile della specie chimica e agli atomi penso — quando

strazione ricorre all'artificio di immaginare recipienti con pareti semipermeabili e si fonda poi sul principio della reversibilità e dell'impossibilità di ammettere un moto perpetuo di secondo ordine. Non mi sono fatto un'idea chiara della prima dimostrazione del Baur, quanto alla seconda mi pare che essa non differisca da quelle dell'Ostwald, cioè si ammette che il passaggio dalla combinazione binaria alla ternaria avvenga per semplice addizione, il che non può essere constatato che esperimentalmente, qualunque sia il modo della constatazione.

(¹) Il Benedicks a proposito dell'obiezione che io faceva all'Ostwald, che cioè un miscuglio di antipodi ottici potrebbe essere iletropo in un campo sufficientemente esteso eppure essere un miscuglio e non una specie chimica, dice che ciò non ha importanza perchè le leggi stechiometriche nulla hanno a che fare coll'attività ottica. La mia obiezione non riguardava le leggi stechiometriche, sibbene la definizione di specie chimica e quindi credo che conservi tutto il suo valore.

faccio della chimica — meno che posso e non mi sono mai accorto che essi abbiano deviato nessuno dal retto ragionare; al più — nel secolo passato — la preoccupazione atomica avrà fatto perdere ai chimici un po' di tempo. Il brano della mia Memoria che probabilmente ha indotto in errore il sig. Wald è il seguente (¹) che riporto nell'originale e poi tradotto in tedesco. Dopo aver citato le parole del Cannizzaro che disse non esser vero che le leggi fondamentali si possono dedurre dalla teoria atomica, ma da essa vengono spiegate, così mi esprimeva:

“ Ed infatti: ammessa quanto si vuole la costituzione atomica della materia, attribuendo pesi differenti agli atomi degli elementi differenti, in nessun modo ne consegue la legge delle proporzioni definite; inoltre in riguardo anche alla verificazione sperimentale di essa legge, supposto pure che le combinazioni avvengano in modo definito, il che può spiegarsi ammettendo che lo stesso numero di atomi di un elemento si unisca sempre collo stesso numero di quelli di un altro, se questi numeri fossero molto complicati non sarebbe stata possibile la deduzione *a priori* delle leggi delle proporzioni multiple e degli equivalenti; od almeno esse si sarebbero sottratte del tutto alla verifica sperimentale.

Si possono portare facili esempi:

“ Supponiamo di avere due ossidi di azoto e che siano i soliti i pesi atomici dei due elementi, azoto ed ossigeno: sia un ossido $N_{100}O_{207}$, l'altro $N_{105}O_{247}$: si avrebbe pel primo per $N = 14$, $O = 36.32$; pel secondo per $N = 14$, $O = 37.63$, quindi nessun accenno alla legge delle proporzioni multiple, pur potendo sussistere l'ipotesi atomica e la legge delle proporzioni definite ».

“ Ecco la traduzione tedesca:

“ Und tathsächlich wenn wir auch die atomische Zusammensetzung des Stoffes annehmen und den Atomen der verschiedenen Elemente, verschiedene Gewichte zuschreiben, in absolut keiner Weise können das Gesetz der constanten Proportionen ableiten; ausserdem in Bez. auf der experimentellen Prüfung desselben Gesetzes, wird auch augenommen dass die Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen stattfinden, und das kann unter der Annahme dass dieselbe Zahl der Atome eines Elementes stets mit derselben Zahl der Atome eines anderen Elementes sich verbindet, erklärt werden, so wenn diese Zahlen sehr complizirt wären, wäre es niemals möglich gewesen die Gesetze der multiplen Proportionen und der Aequivalente *a priori* abzuleiten: wenigstens wäre es nicht möglich gewesen die Gesetze experimentell zu prüfen.

“ Es ist leicht Beispiele anzuführen:

“ Nehmen wir zwei Stickstoffoxyde an, und schreiben wir den Elementen Stickstoff und Sauerstoff die gewöhnlichen Atomgewichte zu; nehmen wir

(¹) Gazzetta chimica, loc. cit., pag. 543; pag. 5 della Memoria negli Atti dell'Acc. dei Lincei.

zwei Oxyde $N_{100}O_{207}$ und $N_{105}O_{247}$ an: es wäre für den ersten, wenn $N=14$, $O=36.32$, für den zweiten, wenn $N=14$, $O=37.63$ d. h. die Atomhypothese und das Gesetz der constanten Proportionen könnten bestehen ohne irgend eine Andeutung des Gesetzes der multiplen Proportionen; dasselbe gilt für das Gesetz der Aequivalenten ».

Spero con questo di essermi discolpato dalle accuse del sig. Wald. Debbo poi dichiarare che se non posso andar d'accordo in tutto colle idee del Wald, credo però che molte di esse meritino la maggiore considerazione, così ad esempio il richiamare l'attenzione dei chimici, come egli fa, allo studio dei composti a proporzioni indefinite. Anche non vi ha dubbio che la regola delle fasi se non ci permette — e forse non ci permetterà mai — di dedurre *a priori* le leggi fondamentali della chimica, è però di grandissimo aiuto nella deduzione del concetto di specie chimica e nella derivazione di essa dal miscuglio omogeneo.

Geologia. — *L'isola di Capri.* Nota del Corrispondente GIUSEPPE DE LORENZO.

La penisola italiana per la ricchezza e la complessa struttura delle sue forme geologiche è stata sempre il campo aperto, in cui si sono cimentati i sostenitori delle diverse ipotesi sull'origine dei vulcani, dei terremoti e delle montagne, rapidamente sorte ed anche rapidamente tramontate durante quel poco più d'un secolo di vita, da cui la geologia esiste come una scienza sperimentale.

S'erano da poco quietati i clamori tra nettunisti e plutonisti, quando sorsero i proclamatori dell'ipotesi dei crateri di sollevamento, i cui principali rappresentanti, come von Buch ed Abich, credettero appunto di trovare in Italia, e specialmente nei Campi Flegrei, nel Vulture e nell'Etna le prove più evidenti della loro teoria; finchè venne Lyell, che con occhi limpidi e mente sana scorse e dimostrò la vanità dei loro castelli aerei, privi d'ogni base sostanziale. Svanita l'ipotesi dei crateri di sollevamento, ecco che, suscitati dall'ammaliatricce parola di Eduard Suess, vennero di moda gli sprofondamenti tirreni, le grandi linee di fratture sismiche-tettoniche, accettate anche ora con soverchio entusiasmo dal Hobbs, la stabilità della terraferma e le ripetute oscillazioni della superficie del mare, che trovarono naturalmente e subito applicazione nel golfo di Napoli, con l'annessa nuova ipotesi di Suess sull'origine dei Campi Flegrei, di cui a suo tempo cercai di dimostrare la fallacia.

Appena cominciarono a sopirsi i rumori destati dalle nuove teorie, quando queste sono state del tutto obliate, per lasciare il posto libero alle teorie nuovissime sul trasporto o *charriage* dei lembi calcarei mesozoici delle

nostre montagne, provenienti da siti ignoti e scivolati sulla base del nostro Flysch eocenico. Qui non si tratta più d'un corrugamento per scivolamento di tutta una catena montuosa, come era stato immaginato ed esperimentato da Reyer e come anch'io avevo creduto di poter applicare a tutto l'Appennino, formatosi per tal modo appunto alla fine dell'Eocene, in guisa che il Flysch eocenico e le sottostanti masse mesozoiche si fossero come un sol tutto corrugate e spezzate, scivolando sopra una ignota base profonda. Secondo le novissime applicazioni invece della nuova teoria, sono solamente le nostre masse calcaree mesozoiche, provenienti da lontani lidi o da profondità sottomarine, che si sono avvoltolate scivolando sul fango del nostro Flysch eocenico.

I primi ad applicare alle nostre regioni tali teorie sono stati M. Lugeon ed E. Argand nei *Comptes Rendus* dell'aprile-maggio 1906, in cui con esuberante fantasia hanno descritto i grandi fenomeni di *charriage* e la *nappe de recouvrement* della Sicilia e della Calabria. L'amico e collega G. Di Stefano nella sua nota su *I pretesi grandi fenomeni di carreggiamento in Sicilia*, pubblicata in questi Rendiconti nel mese di marzo, ha chiaramente mostrato come sia erroneo, falso, fantastico l'edificio tettonico immaginato dai due suddetti geologi.

Ed ora ecco che G. Rovereto in una nota preliminare su *L'isola di Capri* (Atti della Soc. ligustica di Sc. Naturali, vol. XVIII, 1907) cerca anch'egli di applicare all'isola delle sirene l'ipotesi che ha fatto così cattiva prova in Sicilia.

Nella Sicilia, dove mi trovo, non ho tutti i materiali ed i mezzi per pubblicare ora subito un lavoro su Capri, già da tempo iniziato insieme con G. Di Stefano. Ma, rimettendo ciò al futuro, mi affretto per ora ad esporre qualche argomento ed a citare a memoria qualche fatto, che possa servire a dimostrare la fallacia della nuova costruzione tettonica di Rovereto.

Anzitutto, per la psicologia del caso, è necessario notare, che Rovereto stette parecchio tempo insieme con me dopo la sua gita a Capri, ed insieme parlammo della geologia dell'isola, sulla quale egli ancora non aveva il più piccolo barlume della nuova ipotesi, che poi ha manifestato. Ed infatti, solo dopo che egli fu giunto a Genova, come egli stesso scrisse al dott. Galdieri, consultando le note del suo taccuino, s'accorse, che Capri costituisce, com'egli dice, un *lambeau de recouvrement*. Un'ipotesi formatasi dunque così, non sul luogo e per diretta visione, ma a distanza e per riflessione su note da taccuino, ha già un difetto di nascita.

Il quale difetto si scorge subito nella fretta con cui si chiamano « calcar bruni sáccaroidi » le dolomiti della base del M. Solaro, analoghe a quelle che si trovano in altri punti del Cretaceo dell'Italia meridionale, e nella precipitazione, con cui da « un resto fossile che dubita possa essere una *Rhynchonella* » egli si accinge a riferire al neocomiano i calcari sopra-

stanti a Torre di Guardia, indubbiamente associati a banchi di nerinee e di ippuriti turoniane, senza neanche fermarsi a pensare, che *Rhynchonellae* ne esistono in tutti i piani del Cretaceo.

Ma quel che per ora più m'importa è la parte tettonica del lavoro di Rovereto, la quale travolge, o tenta di travolgere, la concezione più conforme a natura, che finora s'aveva della costituzione di quell'isola. La quale ha avuto la disgrazia fondamentale di essere stata per la prima volta geologicamente descritta dal Oppenheim, che, avendo scarso sguardo e criterio geologico, ha finito col fare della stratigrafia e della tettonica dell'isola tale una matassa imbrogliata, da cui essa forse non si potrà mai più districare: nè le esatte ricerche di Karsten sono valse, a quanto pare, a rimettere gli studiosi sulla buona via.

Eppure, se la stratigrafia e la paleontologia di Capri presentano qualche difficoltà, dovuta forse all'immissione di rimaneggiati fossili titonici in calcaro sicuramente cretacei, viceversa la tettonica risulta perfettamente eguale a quella della limitrofa penisola di Sorrento ed analoga a quella di tutte le masse calcaree mesozoiche dell'Italia meridionale: come ho cercato anche recentemente di mostrare nella *History of volcanic action in the Phlegraean Fields* (Qnart. Journ. Geol. Soc., vol. LX, 1904).

Tali masse calcaree sono appena curvate in grandi anticlinali e sinclinali, le quali dalla pressione orogenica post-eocenica furono poi spezzate e dislocate in numerosi frammenti, che sono scivolati gli uni contro gli altri, in modo che il Flysch eocenico, soprastante sempre ai calcaro, è stato poi dalla susseguente erosione portato via dalle parti più alte, conservandosi nelle parti abbassate, dove viene a battere contro le facce di scivolamento delle masse calcaree più sollevate.

Così nell'isola di Capri una serie di fratture con rigetti, dirette da sud-ovest a nord-est, ed un'altra serie, diretta da nord-ovest a sud-est, limitano le due grandi masse calcaree della parte orientale ed occidentale dell'isola, le quali a loro volta sono frammentate in altri blocchi minori, come il Salto di Tiberio, il S. Michele, il Castiglione, il Telegrafo, i Faraglioni, etc., che però tutti conservano uniformemente la generale inclinazione degli strati verso nord-ovest, al pari delle masse fratturate della penisola di Sorrento, con cui sono geneticamente congiunti. I lembi di Flysch eocenico risparmiati dall'erosione si trovano nei punti più bassi delle dislocazioni, come presso i Bagni di Tiberio, ed urtano contro le facce di scivolamento delle zolle elevate, come sotto il monte San Michele e sotto il Salto di Tiberio.

Così che, guardando l'isola da nord-est, come l'ha rappresentata Rovereto nella sua tavola, si vedrebbero tre masse calcaree principali, il Tiberio, il S. Michele ed il Solaro, divise l'una dall'altra mediante fratture con spostamenti a gradinata, e contro le facce di scivolamento si vedrebbero battere i lembi di Flysch eocenico, appoggiati sulle zolle più depresse, come

è indicato dalla qui annessa figura 1 e com'è reso più evidente dalla sommaria sezione schematica della fig. 2, che riproduce un tipo di dislocazione comune nelle montagne dell'Appennino centrale e meridionale.

Ed è infatti questo tipo elementare di dislocazione, che si ha ragione di trovare nel nostro Appennino, in cui le rocce mesozoiche non hanno subito gli intensi corrugamenti dei terreni paleozoici e mesozoici della zona alpina. Ed è già gran che, se nelle montagne triasiche della Basilicata, le

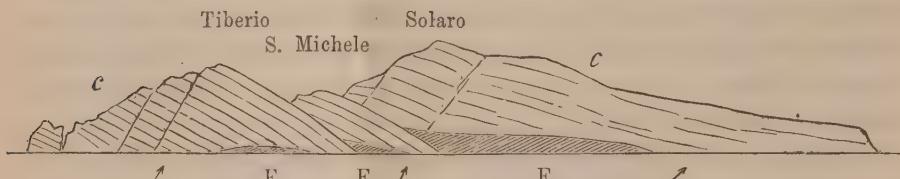


FIG. 1.

C. Calcarei cretacei inclinati a nord-ovest. — *F.* Lembi di Flysch eocenico scivolati lungo le facce di scorrimento.

più antiche di questa parte dell'Appennino, si trovino delle pieghe un poco più complicate, le quali però anch'esse solo di rado hanno fratture con so-praspinte o sottospinte e solo in qualche singolo punto si rovesciano sull'Eocene.

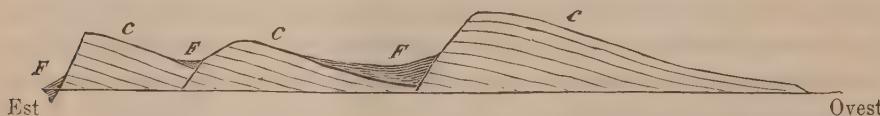


FIG. 2.

C. Calcarei cretacei. — *F.* Flysch eocenico.

È singolare quindi, che sia venuto a scoprire tali pretesi grandi fenomeni di scivolamento nell'Appennino meridionale proprio Rovereto, che nel suo bello studio sulla *Geomorfologia del gruppo del Gran Paradiso* (Boll. C. A. I., 1906) non ha esitato a ritenere come « fantastiche tutte queste concezioni di sovrapposizione »; le quali però, caso mai, sarebbero più a posto nelle Alpi che nell'umile Appennino.

Rovereto alla fine della sua nota su Capri scrive: « Esposte in modo sommario queste mie principali osservazioni, non credo per ora utile fare della poesia tettonica, e dare una sintesi che oltrepassi i confini dell'isola: bisogna prima ristudiare la penisola sorrentina, e poi chiedersi dove siano le radici della massa cretaceo-eocenica di Capri: se a nord o a sud dell'isola, se immediatamente ai piedi delle sue falesie, oppure lunghi da esse; nel cuore del golfo di Napoli e nell'Appennino retrostante, o nelle profondità del Medi-

terraneo » Ora, con buona pace di lui, questa mi pare proprio poesia tettonica.

L'isola di Capri fa tettonicamente parte della penisola di Sorrento, da cui è separata mediante una zolla di depressione corrispondente alla Bocca Piccola. Se il mare fosse di duecento metri più alto dell'attuale, avremmo un'isola del Solaro, separata da un gruppo d'isole del Tiberio, come oggi Capri è separata dal promontorio di Minerva: e non perciò noi andremmo a ricercare le radici del Solaro nelle profondità lontane del Mediterraneo. E, se il mare fosse di cento metri più basso dell'attuale, avremmo una sola penisola, da Sorrento fino alla punta di Damecuta e della Carena a Capri, con zolle abbassate, come quelle di Sorrento, di Massa, della Bocca Piccola e dei Bagni di Tiberio, ripiene di Flysch eocenico.

Anche oggi, guardando da Napoli, si vede come le linee e le forme dell'estremità della penisola di Sorrento corrispondono quasi punto per punto a quelle dell'isola di Capri, e specialmente il profilo dei Monti di Sant'Agata e di San Costanzo pare quasi un calco, non ancora molto eroso, del profilo del Solaro. Innanzi a quell'evidente egualanza di forme, dovuta alla reale egualanza tettonica, su cui la denudazione ha dovuto produrre i medesimi effetti morfologici, viene quasi voglia di ripetere: *Have you eyes?*

Geologia. — *Cenni geologici sul Djebel Aziz in Tunisia.*
Nota del Socio CARLO DE STEFANI.

Il Djebel Aziz è un piccolo monticello della Tunisia, situato a 36 Km. da Tunisi, sulla sinistra dell'Oued Miliane, e rimpetto alla Montagna di Zaguan, che sta sulla destra, una delle più alte e più note della Tunisia.

I geologi francesi hanno illustrato queste regioni con splendidi lavori: ma per qualche fatto nuovo che vi osservai descriverò brevemente il Djebel Aziz.

Il monticello, alto m. 352, si eleva dolcemente sopra la regione quasi pianeggiante del bacino dell'Oued Miliane alta ivi intorno poco più di 200 m. Come la massima parte degli altri monti di Tunisia doveva costituire in origine una ellissoide o *domo* abbastanza regolare, con lievi pendenze di strati; ma oggi non ne rimane che il lato settentrionale, verosimilmente per effetto di lentissimi denudamenti avvenuti durante un non breve periodo continentale, circostanze pur queste assai comuni nelle elevazioni della regione.

Per conseguenza le rocce si succedono regolarmente sovrapposte, dalle più antiche alle più recenti, man mano che si procede da Sud verso Nord.

La direzione degli strati è da S.-O. a N.-E., con lievissime deviazioni verso Nord, con un massimo di O. 31 S. nell'estremo meridionale del colle,

e di O. 27 S. a est sulla cima più settentrionale. La pendenza è a Nord di 25° a 33°; con scontorcimenti assai parziali e qualche grado d'inclinazione maggiore nei contatti fra schisti e calcari.

1. *Calcaro giuresi compatti*. — La roccia più antica, che forma la parte meridionale, è un calcare compattissimo ceruleo scuro o nero, ovvero chiaro e ceroide; di rado alquanto magnesiaco con venette di dolomite la quale sostituisce precipuamente il guscio delle conchiglie. Tutta la roccia è costituita da minutissimi frantumi organici (foraminifere, molluschi, nulliporidae, forse radiolarie) ravvolti da pigmento nero che per la sua grande abbondanza dà il colore alla roccia.

Sono qua e là nocciolietti e lenti di selce nerissima.

Da alcuni geologi francesi pare che questi strati siano stati attribuiti al Lias; ma non vi appartengono certamente.

Negli strati meno alti, p. e. alle cave della Fosforite, vedonsi, quantunque in frammenti, *Nerineae*, *Ptygmatis*, *Itieriae* ed altre univalvi, con sezioni di Brachiopodi, con qualche Crinoide, con frammenti di *Pseudochaetetes*, con radioli d'Echino: non vidi Pentacrini né *Aulacoceras*. Non vi ha dubbio si tratti di Giura superiore. Negli strati più alti, senza cambiamento di carattere litologico, oltre qualche *Belemnites* cfr. *hastatus* Bl. silicizzato, appaiono in grande abbondanza sezioni di corpi irregolarmente ellisoidali, isolati l'un dall'altro, a ripetuti straterelli concentrici, disposti sovente attorno a conchiglie, a crinoidi o ad altri frammenti organici. Essi campeggiano in color bianco candido e con leggero rilievo sulla roccia nera, ma bene spesso si riterrebbe non penetrassero nella roccia ove non si esaminasse questa in sezioni microscopiche.

L'aspetto di tali corpi sarebbe quello delle così dette *Evinospongiae* o *Riesenoolithen* che si trovano spesso nei calcari triassici e liassici e che forse sono Idrozoi. L'esame microscopico, per quanto gli esemplari sieno mal conservati, palesa regolarità di struttura. Appaiono lamine irregolarmente concentriche, con spazi interlaminari assai più sottili, senza pilastri radiali e con canaletti radiali microscopici, il tutto empito dal pigmento nero proprio della roccia, mentre il tessuto scheletrico è costituito da calcite chiara.

Ho veduto identici fossili, insieme a *Nerineae*, nei calcari del Djebel Oust. I detti caratteri fanno credere trattarsi di Idrozoi vicini alle *Stromactinia* distinte dal Vinassa nel Trias dei Bakony in Ungheria. Delle *Ellipsactinia* furono già descritte in Tunisia di Zaghouan e del Rezass o Djebel Ersass, ma desse hanno appariscenti e numerosi pilastri radiali e sarcorhizi. Le *Ellipsactinia* appartengono al Titoniano o Portlandiano; ma il calcare a Idrozoi e *Nerineae* del Djebel Aziz probabilmente è più antico e scende forse al Calloviano insieme a parte dei calcari compatti scuri di Zaghouan, del Rezass, del Bu Kurnin che sono tuttora attribuiti al Lias. Infatti essi calcari sono coperti sempre dall'Oxfordiano o dallo stesso Titoniano am-

nitifero. In tal caso al Djebel Aziz l'Oxfordiano ed il Titoniano inferiore sarebbero rappresentati dalla serie successiva dei calcari marnosi e degli schisti che or ora esamineremo e che stanno fra il calcare compatto ed il piano Berriasiano.

Dal punto di vista litologico osserverò che i calcari scuri giuresi a *Nerineae* della Croazia littorale da Fiume a Novi sono litologicamente assai vicini a questi.

Alla Cava Romana più vicina alle case, oltre a microscopici piritoeidi di Limonite pseudomorfa della Pirite, trovai nel calcare minutissimi cristalli allungati, isolati, lunghi 2 a 5, larghi 0,1 a 0,2 mm., limpidi, trasparenti, di color bianco sporco che mi convinsi essere di Quarzo. Infatti sono prismi esagoni sempre assai allungati, bipiramidati, semplici, con esterni segni di geminazione assai rari, esteriormente spesso alquanto scabri e cariati, con le faccie del prisma appena striate senza traccia di piani di sfaldatura, di durezza tale da rigare il vetro, inattaccabili agli acidi. Indici di refrazione e birefrangenza sono quelli del Quarzo. Sono pieni di inclusioni gasose, talora abbastanza grandi, in cavità globulari, cilindriche od apparentemente esagoni con spigoli smussati, con un pulviscolo nero di materia carboniosa, distribuite nel centro dei prismi in serie isolate successive, e talora anche periferiche. Sonvi pure inclusi qua e là minutissimi stracci irregolari di Limonite.

La saldezza e la estensione dei banchi, la grana finissima, la compattezza della roccia, la rendono molto atta ad usi ornamentali, attitudine avvalorata dalla stessa colorazione, sempre scura, ma variata. Il marmo di maggior valore è quello di color nero o ceruleo molto cupo, uniforme, paragonabile al nero del Belgio.

I Romani e forse i Fenici si approfittarono larghissimamente di quel calcare per uso edilizio scavandolo, a forza di scalpello, in massi squadrati per lo più larghi circa un metro ed alti circa 50 cm. col sistema che essi Romani avevano preso dai Greci e forse dal più lontano Oriente e che nello stesso modo vidi praticato nelle Latomie di Siracusa. Il materiale del Djebel Aziz vedesi ovunque adoperato nelle fitte rovine di città e paesi romani che occupano i dintorni. Le tracce degli scavi sono ancora evidentesime in tutto il monte e ciò si comprende riflettendo che dopo la rovina dell'Impero romano quei paesi erano stati abbandonati: niun altro vi aveva lavorato, e le cave, fino a questi ultimi tempi erano state in molta parte coperte di terra e di frane. Sei grandi cave vi avevano aperte i Romani, vale a dire due nel lato occidentale, quattro in quello orientale, poco sopra le case attuali e poco più di 10 m. l'una sopra l'altra, delle quali la più alta, poco fa riattivata, è la più grande.

Non posso a meno di notare che il così detto *Lapis niger* del Foro Romano, scavato a massi delle dimensioni sopra dette, presenta molte analogie con questo marmo di Tunisi.

Quasi presso la vetta del monte nel lato orientale, circa 10 m. ad O. della Cava grande più alta, con lo stesso sistema fu aperta dai Romani nel vivo sasso un'ampia cisterna per uso dei lavoranti e dell'altra gente del luogo. Ai tempi nostri i signori Florio, con un impianto veramente grandioso, col sistema del filo elicoidale, hanno riaperto alcune di quelle cave, cioè le due più vicine alle case e fra esse la Cava grande che è la superiore, oltre una quarta cava nuova sotto quelle romane presso la casa, la più bassa di tutte.

Alcune antiche fessure nel calcare, parallele o quasi agli strati, sono empite da vene di Calcite bianchissima o cerulea, piena di cubetti microscopici di Pirite alterata in Limonite. Qua e là trovansi filoncelli a ganga di Calcite con Dolomite, con tracce di Pirite, Tetraedrite e Calcopirite, con veli di Malachite e Azzurrite e con vene di Ocra rossa e di Limonite pseudomorpha.

Altri sistemi di fessure che traversano le precedenti, e sono perciò più moderni, probabilmente recentissimi e prodotti a non grandi distanze dalla superficie, sono diretti da S.-E. a N.-O. normalmente alla direzione degli strati, quasi verticali, con leggera pendenza ad E., di rado ad O. Tali fessure sono spesso parallele ma talora pure si anostomizzano e s'incrociano con altre, e non sono sempre continue, ma saltuarie ed intercalate fra loro. Esse sono riempite da Breccia calcarea, da Terra rossa, o da filoncelli di Fosforite.

La Fosforite è concrezionata; con rivestimenti concentrici alti circa 1 mm. o frazioni di mm.; in alcune piccole geodi è mammillonare; fibroso raggiata; coi microscopici cristalli radiati normali alle pareti della concrezione e ordinariamente anche a quelle della vena; talora di lucentezza resinosa nella frattura; bianca, ovvero arrossata o ingiallita per l'idrossido di ferro.

Negli strati più superficiali è in frantumi, o terrosa per mescolanza a concrezioni e brecciamè calcareo, a terra rossa, a frammenti di conchiglie di specie viventi ed a minute ossa di piccoli vertebrati (Roditori, Rettili ecc.). Alle volte, nelle zone più alte, il Fosfato è situato in mezzo ad una borsa o cavità di calcare, cinto da terra rossa e da concrezioni o brecciamè calcareo e conchigliaceo; ma probabilmente ciò deriva da che le acque superficiali fornite di acido carbonico o di altri acidi d'origine organica incontrati nel suolo superficiale, penetrando nelle fessure tra Fosfato e Calcare, hanno corroso ed amplificato le cavità a scapito di questo più che di quello, cavità poi man mano riempite da materiali avventizi superficiali.

Presso le pareti delle vene la Fosforite è talora intimamente mescolata al calcare compatto che forma il muro, od alla Calcite depositatasi alla periferia.

Il suo tenore in acido fosforico su materia normale secca, secondo analisi del Laboratorio Maret, Delattre e Maris in Parigi è altissimo. Esso va da 26,35 p. 100, pari a 57,53 di Fosfato di Calcio tribasico, a 36,40, pari

a 79,45 di Fosfato. Secondo le dette analisi contiene 0,85 a 1 p. 100 di Ossido di ferro e 0,04 a 0,35 di Allumina.

Ho fatto analizzare due delle varietà più terrose ed apparentemente più scadenti, ed in una il prof. Trabucco ha trovato p. 100 Anidride fosforica 9,343, equivalente a 20,38 p. 100 di Fosfato tribasico, con Carbonato calcico e tracce di Allumina, Ferro, Silicio e Bario.

In un'altra il dott. Grassini, che pubblicamente ringrazio, trovò Anidride fosforica 16,56 equivalente a 41,62 di Fosfato tribasico, oltre a Carbonato calcico e tracce di Allumina e Ferro.

Secondo un'analisi del prof. Pons, queste Fosforiti non contengono Fluoro ma Cloro; sono perciò Clorofosforiti.

Oltre la Calcite non ho trovato insieme altri minerali.

Le vene sono sovente a poca distanza fra loro ed hanno dimensione media di 1 a 2 cm., passando a 20 cm. e di rado a 60 e più, formando spesso dei rigonfiamenti alternati con strozzature, e delle borse ben serrate nei calcari, in mezzo ai quali esse si assottigliano inferiormente e qualche volta terminano a cuneo.

L'andamento dei filoni è tale da persuadere che il Fosfato si è formato per via idrica e per riempimento dall'alto in basso piuttosto che per iniezione dal basso all'alto, ed è palese inoltre che l'origine di tale giacimento è geologicamente assai recente.

L'origine prettamente idrica è provata anche dalle concrezioni calcaree e dagli altri elementi avventizi che accompagnano il minerale.

È noto che acque contenenti Cloruro sodico, come le acque di pioggie in regioni non lontane dal mare, o pur piccole quantità di Acido carbonico, possono dissciogliere il Fosfato calcico. Probabilmente, in epoca geologica recente, la copertura delle rocce Eoceniche fosfatifere si estendeva ancora sopra il Djebel Aziz o nelle immediate adiacenze. Da queste rocce, che oggi la denudazione ha fatto completamente sparire, le acque toglievano il fosfato tanto più facilmente che questo è della serie dei fosfati più solubili che non l'Apatite e la Fosforite. Giunte le acque a contatto coi calcari, il Fosfato era di nuovo precipitato con forma minerale, per diminuito potere solvente dell'acqua, conseguente a perdita dell'acido carbonico o ad assimilazione di questo da parte del calcare, con scambio di basi tra fosfato e carbonato.

Acido fosforico si trova in tracce appena apprezzabili nel calcare circostante: nemmeno nella terra rossa e nel brecciamate superficiale si trovano ossa fossili in quantità da produrre fosfati, per la qual cosa la Fosforite non deriva certo da dissoluzioni di calcari o di ossa locali.

Filoni simili di Fosforite concrezionata si trovano, dicesi, non lontani, nei consimili calcari del Djebel Rezass e di Zaghouan. Ad ogni modo il Fosfato del Djebel Aziz, pel suo giacimento e pe' suoi caratteri, non somiglia affatto alle rocce fosfatate sedimentarie d'Algeria e di Tunisia, che ap-

partengono all'Eocene ed alla Creta. Somiglia invece alle Fosforiti del Nassau, dell'Estremadura e di Cáceres in Ispagna, e sopra tutto, perfino in particolari secondari, a quelle del S.-O. della Francia, conosciute come Fosfati di Bordeaux. Queste ultime pure si trovano entro tasche e vene secondanti fessure nei calcari del Giura superiore ed hanno un cappello formato da terra rossa con ossa d'animali e conchiglie terrestri. Daubrée, Rey Lescure, Leymerie ne attribuiscono l'origine a sorgenti acidule, e Filhol le ritiene originate dall'alto in basso, precisamente come ho ritenuto io pel Djebel Aziz.

Per la ricerca di queste Fosforiti furono aperte quattro gallerie nell'estremità meridionale del Djebel Aziz e di queste le più meridionali aperte sur un fronte di circa 15 m. si presentano assai fruttifere.

2. *Marne e schisti giuresi superiori.* — Le zone sovrastanti, costituenti la parte settentrionale del Monte sono molto diverse e sono costituite da alternanza di calcari, marne e scisti sempre più o meno ferruginosi.

Inferiormente è qualche strato di un calcare abbastanza compatto, talora screziato, marnoso, siliceo, cenerognolo o grigio chiaro, a volte in glebe, sovente a strati sottili, che potrebbe servire per cemento e si connette con calcari arenacei, giallastri, rosso-scuri, cenerognoli, o grigio-scuri con dendriti di Manganite, talvolta molto screpolati. Esso calcare alterna con marne grigio-chiaro, scure, rossastre o verdognole, a volte molto argillose e piene di cubetti di Pirite limonitizzata.

Nel calcare ~~compatto~~ ho trovato articoli di crinoidi ed un *Belemnites* cfr. *haslatus* Blainv.; negli strati calcarei più schistosi trovai due specie di *Chondrites*. Presso al contatto col calcare scuro più antico sono, lungo i piani di stratificazione degli schisti e delle marne, vene e filoncelli cupriferi nei quali furono già fatte delle ricerche.

Il minerale è per lo più Carbonato di rame, tanto Malachite, quanto Azzurrite. Esso occupa in microscopici cristalli piccole geodi, ovvero, insieme con Limonite epigenica di Pirite, forma sottilissimi veli interrotti, alti 1 mm. o frazioni di mm., fra uno straterello e l'altro, negli schisti più sottili, dove sono più screpolati e più permeabili, per altezza di pochi cm. Vi si trova insieme qualche raro cristallo di gesso. Il detto Carbonato, con le stesse circostanze fa parte pure di piccoli filoncelli per lo più normali, ovvero fortemente inclinati sugli strati dello schisto. Fra questi filoncelli ve ne sono di Calcite e Siderose, larghi m. 0,05, nel cui mezzo sta della Pirite alterata in Limonite; di Calcite talora fibrosa con le fibre normali alle pareti, e di Quarzo con inclusioni di Pirite di ferro il più spesso limonitizzata, di Calcopirite, di Tetraedrite, e più raramente di Blenda. Galena non ne vidi mai. La Pirite, quasi sempre alterata, trovasi pure diffusa in piccoli cubi isolati negli schisti.

Un certo metamorfismo si vede essere stato prodotto negli schisti originariamente marnosi, perchè questi sono silicizzati e resi quarzosi, privandosi della maggior parte del Carbonato calcico che li costituiva.

Superiormente predominano marne assai scistose e fossili; per lo più internamente grigie, superficialmente giallastre per idrossidazione del ferro che contengono al solito in quantità sotto forma di Limonite pseudomorfa della Pirite.

Nel versante occidentale del colle vi trovai Crinodi e rare Ammoniti limonitizzate, mal conservate, fra le quali un *Lytoceras cfr. quadrisulcatum*.

Nella parte massima del colle settentrionale tornano ad abbondare in mezzo alle marne giallastre strati di calcare molto ferruginoso, giallo-lionato, screpolato. Nel calcare e nella marna più calcarea abbondano Ammoniti, Belemniti, ed altri corpi limonitizzati, però quasi sempre compressi, o rotti, e sempre incompleti e mal conservati. Se ne trovano in quantità, isolati sul suolo, per la esportazione del calcare che li racchiudeva, sulla cresta del colle.

In alcuni frammenti meno mal conservati ho distinto i seguenti generi ravvicinandoli ad alcune specie quasi tutte notate già altrove nel Giura della Tunisia.

Lytoceras cfr. quadrisulcatum D'Orb.

Phylloceras cfr. polyolcum Ben:

P. cfr. serum Opp.

Perisphinctes cfr. lacertosus Fontannes.

Hoplitès cfr. *Callisto* D'Orb. Meglio conservato delle altre specie, a lobi ben riconoscibili. Non vi ho trovato analogie con specie cretacee già note.

Le prime specie sono proprie del Giura superiore; il genere cui l'ultima specie appartiene comincia a trovarsi solo nella parte più alta dello stesso Giura nel Berriasiano che taluni conservano nel Giura, ma altri già attribuiscono alla Creta inferiore, ed a quel piano appunto attribuisco cotali terreni più alti del Djebel Aziz.

Il Berriasiano trovasi rappresentato dalle medesime rocce e da alquanto meglio conservati Cefalopodi piritizzati, in varie altre parti di Tunisia, al Djebel Ruass, al Djebel Ust, al Bu Kurnin ed altrove.

Per conseguenza tutti gli strati del Djebel Aziz appartengono al Giura superiore, cioè i calcari seuri marmorei al Calloviano o Bathoniano, o forse a piano alquanto più recente, gli strati marnosi, arenacei e schistosi al Berriasiano.

Non lungi dalla cima del colle più settentrionale le solite fessure sono occupate da filoncelli di Pirite, di Limonite epigenica, e di Oligisto che preferibilmente occupa le pareti ma si trova pur qua e là a zone. In un filoncello maggiore largo circa 15 cm. fu fatto un taglio superficiale. Ritengo che, come altrove, la Limonite formi il cappello e che a profondità non grande i filoncelli sieno interamente costituiti da Pirite.

3. *Crosta calcarea*. — Abbondantissime e minute frane ricoprono ogni intorno il colle e, come in tutta la Tunisia, nascondono ordinariamente il

contatto di esso col piano. I frammenti sono tutti calcarei, angolosi, e di piccole dimensioni, ravvolti in argilla rossastra e cementati dal carbonato calcico, spesso accompagnati o racchiusi da un vero e proprio travertino gialliccio di origine prettamente subaerea, formazione tanto estesa in Tunisia. Contiene solo conchiglie terrestri, e tutte viventi nello stesso colle (*Rumina decollata* L., *Buliminus pupa* Brug. var. *tunetana* Reeve, *Leucochroa candidissima* Drap., *L. turcica* Chemn. *Helix Constantinae* Forbes, *H. melanostoma* Drap., *H. pyramidata* Drap.), con qualche resto di piccoli roditori. Solo la *Leucochroa candidissima* che si sa essere propria di regioni secche e deserte del Settentrione dell'Africa e di qualche altra regione meridionale del Mediterraneo mi parve comune nelle masse superiori del brecciamè e mancante in quelle inferiori, ciò che potrebbe accennare ad un recente cambiamento di clima o di regime geografico. Brecciamè calcareo, con concrezioni di Calcite e con terra rossa trovasi, quantunque scarsamente, nelle fessure del calcare compatto. In una breccia nel lato meridionale del colle trovai, oltre a frammenti dei soliti molluschi terrestri, ossa e dentini di roditori e vertebre di piccoli Ofidiani, Questa breccia contiene 0,51 p. 100 di Acido fosforico, pari all'1,11 p. 100 di Fosfato tribasico.

Tale breccia, per quanto recente, è pur sempre anteriore all'epoca romana, perchè è adiacente ad un filone di Calcite compatta nel marmo Giurese, il quale fu scavato dai Romani col solito sistema proprio a contatto della Breccia.

Sulla copertura o crosta travertinosa, terrestre, propria della Tunisia e, credo, di tutto le regioni calcaree dell'Africa Settentrionale, molto fu discusso.

Certo la produssero le acque superficiali che sciolgono sempre più o meno i calcari coi quali vengono a contatto. Il carbonato calcico disiolto dalle leggere pioggie o dall'umidità delle rugiade notturne, viene poi rapidamente abbandonato per la rapida evaporazione e per la siccità del giorno, prima che le acque discioglienti il carbonato si siano accumulate in tale quantità da scendere al piano. Tali fenomeni sono favoriti dalla mancanza di una copertura vegetale.

Meccanica. — *Un teorema sulle deformazioni elastiche dei solidi isotropi.* Nota di E. ALMANSI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Per le funzioni armoniche sussiste il teorema:

Se φ è una funzione armonica e regolare nello spazio S limitato dalla superficie σ , e se nei punti di una regione σ_0 di σ la funzione φ e la sua derivata rispetto alla normale interna sono nulle, la funzione φ è nulla in tutto lo spazio S .

Di questo teorema, una dimostrazione, basata su considerazioni non del tutto rigorose, è data dal Kirchhoff (Mechanik, pp. 187-88). Un'altra dimostrazione è la seguente.

Consideriamo, oltre ad S , lo spazio S' compreso fra σ_0 ed una superficie σ' situata fuori di S .

Detta n la normale interna nei punti di σ , ed r la distanza da un punto P_1 di S o di S' ad un altro punto qualunque P , prendiamo ad esaminare la funzione ψ definita nel punto P_1 della formula:

$$\psi = \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial n} \varphi - \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) d\sigma.$$

Essa è armonica e regolare in S e in S' , ed è continua, con tutte le sue derivate, anche sulla superficie σ_0 , ove $\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$. Ma nello spazio S la ψ non è altro che la φ ; e nello spazio S' la ψ è nulla, giacchè la funzione armonica $\frac{1}{r}$, quando il polo P_1 si trova fuori di S , è regolare in S , e perciò l'integrale esteso a σ , che figura nella formula precedente, è allora uguale a zero.

Per una nota proprietà delle funzioni armoniche, la ψ annullandosi in S' dovrà pure annullarsi in S . Dunque la φ è nulla in tutto lo spazio S , c. v. d.

2. Sulle deformazioni dei solidi elasticci isotropi possiamo dimostrare un teorema analogo.

Un corpo elastico isotropo, non soggetto a forze di massa, occupa lo spazio S limitato dalla superficie σ . In tutti i punti di una regione σ_0 di σ siano nulli gli spostamenti e le tensioni esterne. Dico che la deformazione è nulla in tutto il solido.

Consideriamo ancora, fuori di S , lo spazio S' compreso fra σ_0 e σ' , e diciamo r la distanza da un punto P_1 di S o di S' ad un altro punto qualunque $P(x, y, z)$.

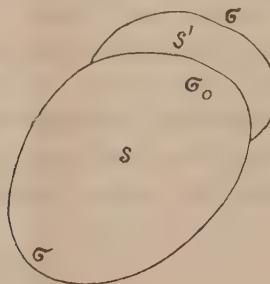
Denotiamo poi con u, v, w le componenti di spostamento dei punti di S , con L, M, N le componenti della tensione esterna che agisce sugli elementi di σ . Infine poniamo

$$u' = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}, \quad v' = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}, \quad w' = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z};$$

e sieno L', M', N' le quantità analoghe ad L, M, N , ma formate cogli spostamenti u', v', w' .

Esaminiamo la funzione ψ definita nel punto P_1 della formula

$$\psi = \int_{\sigma} (Lu' + Mv' + Nw') d\sigma - \int_{\sigma} (L'u + M'v + N'w) d\sigma.$$



Questa funzione è armonica e regolare in S ed in S' , e sulla super. σ_0 (ove $u = v = w = L = M = N = 0$) è continua con tutte le sue derivate. Nello spazio S' essa si annulla, ciò che si vede immediatamente applicando il teorema del Betti alle due deformazioni (u, v, w) ed (u', v', w') , delle quali anche la seconda, quando il polo P_1 si trova nello spazio S' , è regolare.

Dunque la ψ dovrà annullarsi anche nello spazio S . E perciò nello spazio S sarà pure nulla la dilatazione θ , che in virtù di una nota formula è la stessa ψ a meno di un fattore costante.

Dalle equazioni dell'elasticità

$$A \Delta u + (A + B) \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, \text{ ecc.,}$$

deduciamo che in tutto lo spazio occupato dal solido le componenti di spostamento u, v, w devono essere funzioni armoniche.

Ora nei punti di σ_0 le tre funzioni u, v, w , per ipotesi, si annullano. E si annullano pure le loro derivate rispetto alla normale interna. Infatti, poniamo per un momento l'origine delle coordinate in un punto P_0 di σ_0 , e prendiamo come asse delle z la normale interna (noi supponiamo che la superficie σ_0 ammetta in ogni suo punto un piano tangente determinato).

Nel punto P_0 le componenti della tensione esterna L, M, N sono date dalle formule:

$$L = -A \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right), \quad M = -A \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right), \quad N = - \left(2A \frac{\partial w}{\partial z} + B\theta \right).$$

Ma in tutti i punti di σ_0 si ha $L = M = N = 0$, e inoltre, come nell'intero spazio S , $\theta = 0$. Nel punto P_0 sarà anche $\frac{\partial w}{\partial x} = 0$ e $\frac{\partial w}{\partial y} = 0$, poichè la w è nulla su tutta la superficie σ_0 , e in P_0 il piano xy è tangente a σ_0 .

In questo punto sarà per conseguenza $\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0$, ovvero, n denotando la normale interna, $\frac{\partial u}{\partial n} = \frac{\partial v}{\partial n} = \frac{\partial w}{\partial n} = 0$. Tali formule saranno d'altronde verificate comunque si orientino gli assi coordinati, e in qualunque punto P_0 di σ_0 .

Le tre funzioni u, v, w , regolari ed armoniche nello spazio S , annullandosi nei punti di σ_0 insieme alle loro derivate normali, dovranno esser nulle in tutto lo spazio S . E il teorema è così dimostrato.

3. Da questo teorema segue immediatamente che due deformazioni a cui corrispondano, sopra una regione qualunque di σ , valori uguali degli spostamenti u, v, w e delle tensioni esterne L, M, N , sono uguali in tutto il solido.

Ciò mostra che nemmeno in una regione piccolissima σ_0 di σ noi possiamo assegnare ad arbitrio i valori degli spostamenti e delle tensioni. Sia infatti σ'_0 una parte di σ_0 . Una deformazione a cui, nei punti di σ'_0 , corrispondono per u, v, w, L, M, N i valori assegnati, se esiste è unica, come risulta dall'osservazione precedente. Saranno perciò determinati i valori delle stesse quantità anche nell'altra parte di σ_0 : e questi valori, in generale, non coincideranno con quelli assegnati.

Se il solido è soggetto a forze di massa, non esiste in generale nessuna deformazione in cui gli spostamenti e le tensioni esterne assumano, sopra una regione σ_0 di σ , valori assegnati, diversi da zero o nulli.

Fisica. — Ulteriori ricerche sulla resistenza elettrica specifica di alcuni metalli puri a temperature molto alte e molto basse. Nota del dott. GUIDO NICCOLAI, presentata dal Corrispondente ANGELO BATELLI.

Fisica terrestre. — La teoria elastica dell'isostasi terrestre. Nota di LUIGI DE MARCHI, presentata dal Corrispondente T. LEVI CIVITA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica — *Sulla durata dell'emissione catodica nei tubi a vuoto* ⁽¹⁾. Nota del dott. PIETRO DOGLIO, presentata dal Corrispondente A. BATELLI.

1. — Le ricerche sulla durata dell'emissione catodica nei tubi a vuoto hanno formato l'argomento di parecchi studi. Fin qui si è ritenuto che l'emissione dei raggi catodici fosse di egual durata di quella dei raggi Röntgen, e da questo punto di vista le prime ricerche sull'argomento furono fatte dal Brunhes ⁽²⁾, il quale riscontrò che l'emissione dei raggi X non è istantanea.

Egli faceva ruotare un disco metallico, munito di fori lungo la periferia, tra un tubo di Crookes e uno schermo di platinocianuro di bario. Quando il disco era fermo, l'eccitazione sullo schermo si rivelava per mezzo di tanti macchie circolari; imprimendo al disco una velocità conveniente, l'immagine dei fori non appariva più circolare ma allungata nel senso perpendicolare all'asse del disco. Misurando la velocità angolare di questo e l'allungamento delle immagini, l'autore dedusse che la durata di emissione dei raggi X ha un valore di circa $\frac{1}{12.500}$ di secondo, e trovò che tale durata varia con la distanza tra il catodo e l'anticatodo.

Questo risultato fu confermato da ulteriori esperienze dello stesso Brunhes ⁽³⁾, ma più tardi il Colardeau ⁽⁴⁾, ripetendo l'esperienza con un metodo sostanzialmente simile, arrivò a risultati assai diversi. Secondo il Colardeau l'emissione dei raggi X sarebbe inferiore a $\frac{1}{50.000}$ di secondo.

A proposito del metodo del Brunhes, i sigg. Broca e Turchini espressero il dubbio che i risultati non possano essere esatti per causa dei fenomeni di persistenza della luminosità del platinocianuro di bario. Ma una tale critica sarebbe stata giustificata se l'autore avesse osservato lo schermo illuminato attraverso ai fori del disco rotante, ossia se egli avesse posto lo schermo tra il tubo e il disco. Nella disposizione usata dal Brunhes l'obiezione è fuori luogo; del resto il Brunhes stesso si era convenientemente premunito accertandosi, con la luce istantanea di una scintilla, che la durata della luminosità del platinocianuro non aveva influenza sui risultati.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

⁽²⁾ C. R. t. CXXX, 1900, pag. 1007.

⁽³⁾ Soc. franç. de Phys., Bull. 163, 1901, pag. 1-3.

⁽⁴⁾ Soc. franç. de Phys., Séances, 1901, pag. 113.

In seguito il Broca ⁽¹⁾ studiò la durata della scarica in un tubo di Crookes con un metodo puramente elettrico. Egli mandava nel tubo la sola scarica di apertura di un rocchetto e misurava l'intensità media della corrente che attraversava il tubo stesso. Con ciò poteva calcolare la durata della scarica ammettendo che la corrente fosse costante; ma questa ipotesi, lontana certamente da qualunque approssimazione per quanto grossolana, riflette sulle conseguenze che se ne traggono un incontestabile senso di diffidenza. Il Broca dà come valore della durata della scarica $0^{\text{sec}}.0005$, ma è da notarsi che egli non trovò che vi avesse influenza né la intensità massima della corrente né le condizioni del circuito.

Vedremo in seguito se questa conclusione è da ritenersi esatta; per ora osserverò che essa è assai inverosimile e in certo senso anche contraria all'esperienza che ha accertato strette relazioni tra i caratteri della scarica e quelli delle azioni esterne che la provocano.

In fine lo stesso Broca in collaborazione col Turchini ⁽²⁾ ha ripetuto le misure introducendo nel circuito di scarica una piccola scintilla e misurando la durata di quest'ultima per mezzo di uno specchio girante. Ora, se si ricorda che il tempo per il quale si mantiene la luminosità della scarica, oltre che dalla durata di questa, dipende da molte altre circostanze per le quali non si possono ritenere uguali nemmeno le durate di due scintille poste sullo stesso circuito, si vede che gli autori, col loro metodo, non hanno in nessun modo considerato l'emissione catodica e hanno trattato con un fenomeno di tutt'altra natura.

Concludendo, mi pare che la durata dell'emissione catodica in un tubo di Crookes sia lungi dall'essere determinata. Perchè da un lato le esperienze di Broca e Turchini si sono fatte in condizioni troppo sfavorevoli per dar luogo a risultati attendibili, dall'altro le ricerche del Brunhes e del Colardeau riguardano il problema assai indirettamente. In fatti il ritenere che la durata dei raggi Röntgen sia senz'altro identica a quella dei raggi catodici, contiene un'ipotesi non evidente e forse ingiustificata; le onde eteree generate dall'urto dei corpi catodici sopra l'anticatodo si rivelano sopra uno schermo fluorescente soltanto nel caso che la loro energia sia superiore ad un certo limite, quindi fino a prova contraria bisogna ritenere che i raggi catodici dopo la trasformazione in raggi di Röntgen siano meno atti ad eccitare la luminosità del platinocianuro che quando su quest'ultimo agiscono direttamente. Se così fosse la durata dei raggi catodici dovrebbe risultare, a parità di condizioni, maggiore di quella dei raggi Röntgen.

2. — Nel presente studio mi sono proposto di vedere quale sia l'ordine di grandezza della durata dell'emissione catodica e come questa emissione sia influenzata dalle condizioni del circuito esterno.

(¹) C. R. t. CXLII, 1906, pag. 271.

(²) C. R. t. CXLII, 1906, pag. 445.

Per quanto ho già detto sopra, i risultati mi daranno modo di decidere se la durata dei raggi Röntgen sia uguale a quella dei raggi catodici.

3. — Il principio del metodo è il seguente. Se si dispongono perpendicolarmente all'asse di un tubo di Braun due rocchetti percorsi da due correnti alternate spostate di fase, il fascio catodico assume un movimento di rotazione e la macchia luminosa descrive sullo schermo un ciclo chiuso.

Facendo allora passare pel tubo di Braun una sola scarica di apertura di un rocchetto d'induzione, nel caso che la durata di emissione catodica sia inferiore al periodo delle correnti alternate, la macchia descriverà un tratto della curva il quale sarà tanto più lungo quanto più la differenza tra il periodo delle correnti alternate e la durata dell'emissione catodica è piccolo. Aumentando gradatamente il numero delle alternanze della corrente, l'arco di ciclo diventerà sempre più grande e finirà per chiudersi appena la durata di una alternanza sarà uguale alla durata dell'emissione catodica. Misurando quindi il periodo suddetto nelle condizioni in cui gli estremi della macchia catodica vengono a riunirsi, si ha senz'altro la misura dell'emissione catodica.

Questa non risulta in tal modo influenzata nè dalla durata della luminosità del platinocianuro, nè dall'eventuale ritardo che la luminosità stessa possa richiedere per eccitarsi.

4. — Per l'applicazione di questo metodo, oltre al tubo di Braun ed al rocchetto d'induzione, sono necessari un alternatore, un interruttore e un apparecchio per contare il numero delle alternanze per secondo.

L'alternatore di cui mi sono servito poteva dare 10000 alternanze per secondo; per il mio scopo però l'utilizzavo ad una frequenza minore, variando convenientemente la sua velocità.

Questo alternatore aveva un solo circuito, e per ottenere le due correnti spostate di fase e necessarie per imprimere al pennello catodico il movimento di rotazione, sfasavo la corrente che circolava in uno dei rocchetti inserendo nel circuito di questo un condensatore.

Per le mie misure non occorreva un aggiustamento rigoroso dello spostamento di fase in modo da avere sullo schermo un ciclo circolare; bastava che la macchia descrivesse una curva ellittica, e questo si poteva ottenere con qualunque sfasamento, anche piccolo, di una delle due correnti sull'altra. Ma una curva ellittica si poteva anche ottenere con un solo rocchetto in cui le spire erano avvolte sopra un'armatura d'ottone. Bastava inclinare il rocchetto stesso nel piano perpendicolare all'asse del tubo, in maniera che quest'asse riuscisse sghembo a quello del rocchetto, perchè il pennello catodico fosse sollecitato da due campi, quello H_1 generato dalla corrente che circola nel filo e quello H_2 dovuto alla corrente indotta sull'armatura (fig. 1). Questi

due campi, nella posizione già detta del rocchetto, non coincidono e di più sono, in generale, spostati sufficientemente di fase per dar luogo ad un ciclo chiuso ellittico.

Questa disposizione può riuscire assai comoda nel caso che si voglia realizzare un campo girante non disponendo che di una sola fase, ed io ho per questo creduto di doverla descrivere in modo particolare.

Come interruttore ho adoperato quello del Felici, col quale mandavo nel tubo le scariche di apertura del rocchetto d'induzione. Tale interruttore mi permetteva di variare, entro certi limiti, la velocità della interruzione e vedere che influenza essa aveva nella misura che formava lo scopo della mia ricerca.

Per contare il numero delle alternanze per secondo o, ciò che fa lo stesso, il numero dei giri dell'indotto dell'alternatore, ho disposto sull'asse di que-

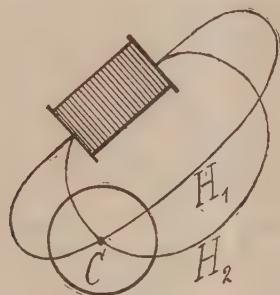


FIG. 1.

st'ultimo un contatto il quale chiudeva ad ogni giro un circuito formato da un accumulatore e da un indicatore elettromagnetico. Questo era costituito da un piccolo elettromagnete che attirava un'ancora munita di una punta che appoggiava sopra un rullo girevole affumicato. Un altro segnale simile a questo era posto in un secondo circuito che veniva chiuso ad ogni oscillazione di un pendolo. Così parallelamente venivano registrati sopra il cilindro affumicato i secondi e i giri dell'alternatore.

La disposizione generale delle esperienze è rappresentata nella figura 2.

Il primario del rocchetto d'induzione R era posto nel circuito di una pila, attraverso all'interruttore I costituito da un contatto C, che veniva aperto per mezzo di una linguetta L portata da un braccio girevole intorno ad O e posta in rapida rotazione da un grosso peso di piombo M, che era fissato sullo stesso braccio. In derivazione sul contatto C era posto un condensatore Q a capacità variabile. Gli estremi del secondario erano collegati con gli elettrodi di un tubo di Braun B fissato sopra un solido sostegno insieme con i rocchetti R₁ ed R₂ percorsi dalla corrente alternata. La posizione dei rocchetti

e lo sfasamento delle due correnti venivano prima regolati, eccitando il tubo per mezzo di una ordinaria macchina Wimshurst.

Dopo di avere preparato i due segnali elettrici in modo da non dovere far altro — al momento opportuno — che mettere in moto il cilindro per avere registrate le alternanze della corrente, per mezzo del reostato di avviamento mettevo in marcia l'alternatore. Un osservatore, opportunamente difeso dalla luce, osservava lo schermo del tubo di Braun, un altro manovrava l'interruttore inviando continuamente nel tubo le scariche di apertura del

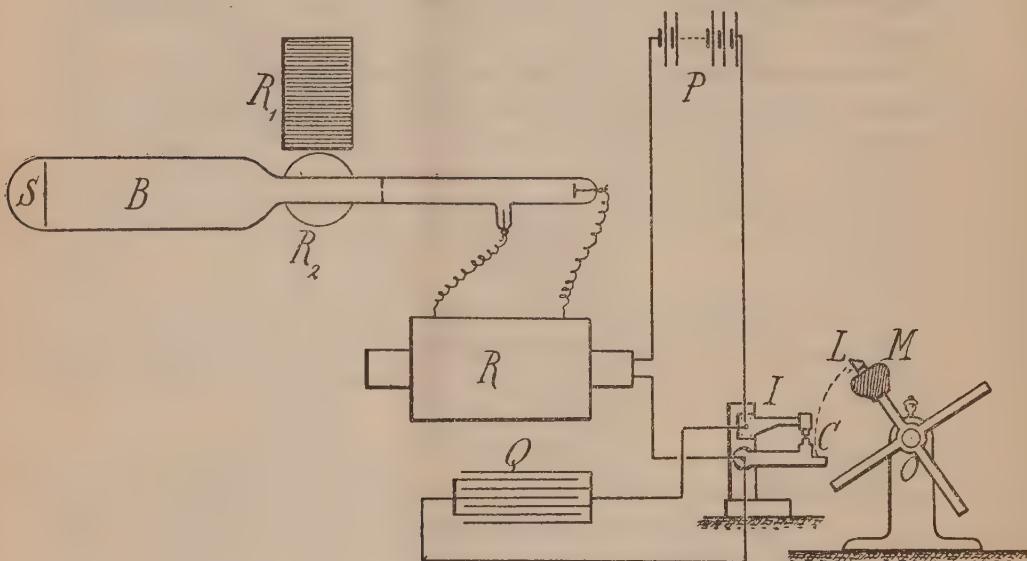


FIG. 2.

rocchetto, un terzo regolava la velocità dell'alternatore e comandava il cilindro affumicato. Così il primo osservatore poteva comodamente osservare i vari aspetti della macchia luminosa sullo schermo e fare variare la velocità dell'alternatore finché le due estremità della macchia, venendo a combaciare, ridavano il ciclo chiuso. In quell'istante veniva messo in movimento il cilindro sul quale i due segnali lasciavano le loro tracce.

Non sempre la macchia presentava un aspetto regolare, ma ripetendo l'esperienza un numero di volte sufficiente, riuscivo a stabilire con molta precisione l'istante nel quale il ciclo si chiudeva.

5. — Le misure hanno concordemente stabilito che la durata della scarica varia fra

$$0^{\text{sec}}, 0002 \text{ e } 0^{\text{sec}}, 0003.$$

Questo risultato è notevolmente minore di quello trovato dal Broca e da Broca e Turchini. Esso poi è assai maggiore di quello ottenuto dal Brunhes e di un ordine assolutamente diverso da quello ottenuto dal Colardeau per la durata di emissione dei raggi di Röntgen; e questo prova precisamente quanto ho avuto occasione di osservare sulla durata dell'emissione dei raggi di Röntgen in relazione a quella dei raggi catodici.

In quanto al secondo punto della ricerca, e cioè alla dipendenza della durata dell'emissione catodica dalle condizioni del circuito esterno, noterò anzitutto che queste ultime non sono tanto variabili quanto sembrerebbe a prima vista, giacchè per ottenere una emissione regolare di raggi bisogna

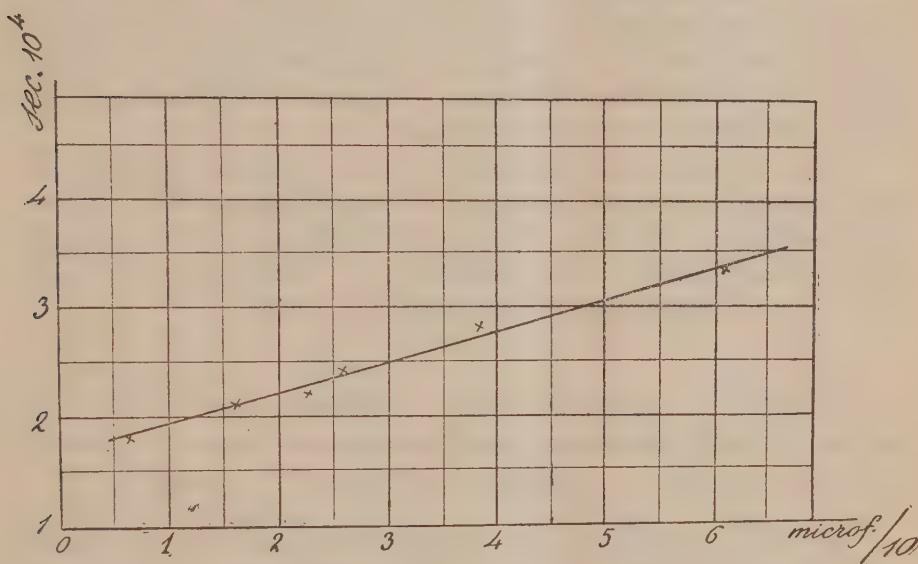


FIG. 3.

conservare certe proporzioni nel circuito senza le quali l'esperienza non è realizzabile.

Per queste ragioni non ho potuto studiare l'influenza diretta della rapidità della interruzione, perchè nei limiti in cui essa era possibile la durata riusciva da questa indipendente.

Variazioni notevolmente ampie delle condizioni della scarica si possono invece ottenere mediante varie capacità poste — come ho già detto — in derivazione sull'interruttore del circuito primario, e con questo mezzo ho potuto stabilire che le condizioni del circuito hanno una indiscutibile influenza sulla durata dell'emissione catodica.

Qui sotto riporto alcuni risultati di tali misure, i quali sono anche graficamente rappresentati nella figura 3.

Capacità in microfarad.	Durata della scarica
0,65	0 ^{sec.} 00018
1,62	0 ^{sec.} 00021
2,27	0 ^{sec.} 00022
2,59	0 ^{sec.} 00024
3,85	0 ^{sec.} 00028
6,12	0 ^{sec.} 00033

L'esame della tabella, o quello della curva, mostra chiaramente come la durata dell'emissione catodica cresca con la capacità del condensatore secondo una legge prossimamente lineare.

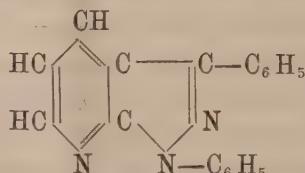
6. — Dalle considerazioni e dai risultati si può concludere che l'emissione catodica di un tubo di Crookes non è un fenomeno di durata ben definita né caratteristica delle qualità di un tubo. Esso è assai più complesso di quanto le ricerche anteriori lasciavano supporre ed è intimamente collegato con le condizioni del circuito esterno.

Sicchè a rigore non si può parlare di durata di emissione catodica nel senso assoluto, poichè parlando di esso è necessario sempre riferirsi alle speciali condizioni in cui avviene il fenomeno, condizioni non del tutto precise nè, forse, precisabili. Nelle condizioni in cui furono fatte le mie esperienze essa è risultata circa 3 decimillesimi di secondo.

Chimica. — Sopra un nuovo composto che si ottiene per azione del jodio sul benzalfenilidrazone in soluzione piridica⁽¹⁾.
Nota di G. ORTOLEVA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

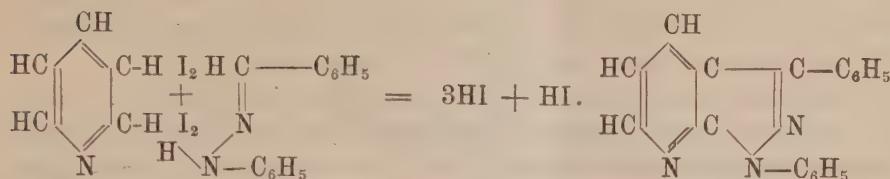
In una Nota pubblicata nella Gazzetta chimica italiana (t. XXXIII, p. II, pag. 51), dimostrai, che il prodotto principale, che si ottiene facendo agire il iodio sul benzalfenilidrazone in soluzione di piridina, è un nuovo corpo, al quale allora assegnai la formola $C^{18}H^{18}N^3I$.

In una Comunicazione successiva fatta alla Società chimica di Roma e pubblicata anche nella Gazzetta chimica italiana (t. XXXVI, p. I, pag. 473), mettendo in rilievo i fatti più importanti fino allora ottenuti nello studio del nuovo composto, dissi che ad esso si deve invece attribuire la formola $C^{18}H^{14}N^3I$, e che bisogna considerarlo come il jodidrato di una nuova base $C^{18}H^{13}N^3$, avente, con molta probabilità, la costituzione rappresentata dalla seguente formola:



(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Tecnico « C. Cattaneo » di Milano, maggio 1907.

e formatasi per condensazione di una molecola di piridina con un'altra di benzalfenilidrazone nel modo espresso dalla equazione seguente:



Ritengo infatti, che il nuovo composto ottenuto debba considerarsi come un jodidrato, perchè, in soluzione acquosa, per aggiunta di nitrato di argento, elimina quantitativamente joduro di argento, e perchè per azione dell'acido nitrico, a caldo, libera tutto il jodio, e dà luogo al nitrato della nuova base C¹⁸H¹³N³, e per azione dell'acido picrico in soluzione acquosa, dà origine al picrato della stessa base.

Una conferma della natura salina del nuovo composto si ha inoltre nel fatto, che esso forma un sale doppio col cloruro mercurico, e dà luogo anche ad un prodotto d'addizione col cloruro di platino, il quale dall'acqua bollente viene trasformato nel cloroplatinato della base C¹⁸H¹³N³.

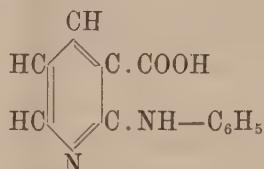
Mentre poi da una parte il fatto, che il nuovo corpo, riscaldato con acido solforico diluito, non fornisce nè aldeide benzoica, nè fenilidrazina, porta ad escludere ch'esso contenga l'azoto legato in catena aperta, dall'altro canto il fatto, ch'esso, riscaldato con permanganato potassico, elimina il jodio ed un fenile, e dà luogo ad una nuova base C¹²H⁹N³ che ha i caratteri d'un derivato pirazolico, conduce a far ritenere, che due dei tre atomi di azoto contenuti nel nuovo composto debbano far parte di un nucleo pirazolico.

La nuova base C¹²H⁹N³ infatti con acido cloridrico concentrato si trasforma nel cloridrato, il quale viene decomposto dall'acqua bollente con eliminazione della base libera; con acido picrico dà il picrato; addiziona una molecola di joduro di etile, una di cloruro di acetile, e due di cloruro di benzoile; si unisce al cloruro mercurico, e finalmente, con cloruro di platino, in presenza di acido cloridrico concentrato, dà luogo ad un cloroplatinato in polvere rossastra, che riscaldato a 180-200°, come fanno i cloroplatinati pirazolici, perde quattro molecole di acido cloridrico, e diventa giallognolo. Il composto col cloruro mercurico, come anche il cloroplatinato suddetto, vengono decomposti dall'acqua bollente, rimettendosi in libertà la base libera.

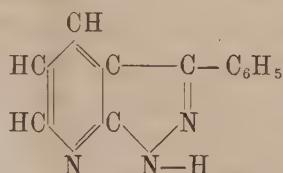
Stabilito pertanto, che nel composto C¹⁸H¹³N³.HJ, due atomi di azoto fanno parte d'un nucleo pirazolico, credo cosa assai probabile, che il terzo atomo di azoto sia appartenente ad un nucleo piridico; e che il nucleo pirazolico ed il piridico nel nuovo corpo si trovino saldati insieme. Infatti il suo comportamento con l'idrato potassico in soluzione concentrata, dal quale, a freddo, non viene per nulla alterato, ed, a caldo invece, viene completa-

mente resinificato senza eliminazione di piridina, ed il comportamento della nuova base $C^{12} H^9 N^3$, cui dà origine, che riscaldata su calce, a moderato calore, distilla inalterata, e riscaldata invece più fortemente, dà luogo ad un olio giallastro, che si colora intensamente in rosso con acido nitrico concentrato, non credo siano contrari alla mia supposizione.

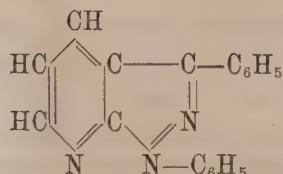
L'ossidazione del nuovo composto con permanganato potassico in soluzione acida mi porterà, spero, a dimostrare in modo non dubbio la costituzione assegnatagli, inquantochè, nel modo che sarà detto nella parte sperimentale, dopo molti saggi, sono riuscito a determinare le condizioni più opportune, in cui si ottengono, un olio giallognolo di odore particolare, che è una base, perchè fornisce il cloroplatinato, e due altri corpi solidi, bianchi, contenenti azoto, di cui uno si discioglie nell'acqua, a caldo, e si colora in rossastro con una goccia di cloruro ferrico, e l'altro, che si forma in maggior quantità, mostra reazione nettamente acida alle carte reattive, perde anidride carbonica alla temperatura di fusione, e alla determinazione di azoto fornisce una percentuale, che è molto vicina a quella corrispondente ad un composto avente la formola:



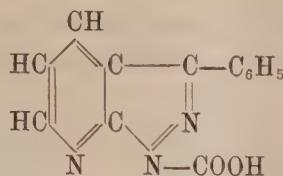
Intanto però io credo, che alla nuova base $C^{12} H^9 N^3$ in corrispondenza alla costituzione attribuita al composto da cui si ottiene, si possa assegnare la seguente formola:



perchè io ritengo, che nell'ossidazione con permanganato potassico del composto:



per essersi ottenuta una base anzichè un acido, sia più probabile, che si ossidi il fenile legato all'azoto, e che il composto:



che così si originerebbe, eliminando facilmente anidride carbonica, si trasformi nella base $C^{12} H^9 N^3$.

Nella presente Nota descrivo le esperienze, che solo accennai nella breve comunicazione fatta alla Società chimica di Roma, e le nuove istituite in quest'anno.

DESCRIZIONE DELLE ESPERIENZE.

Composto $C^{18} H^{13} N^3 \cdot HJ$. — Riguardo alla preparazione di questo composto confermo pienamente quanto ebbi a dire nella mia Nota precedentemente citata; per quanto però riguarda la sua formola, a quella attribuitagli $C^{18} H^{13} N^3 J$ bisogna sostituire l'altra $C^{18} H^{13} N^3 H.J$. E pertanto alle formole, che nella suddetta Nota avevo assegnate al cloroplatinato, ed al sale doppio col cloruro mercurico a cui esso dà luogo, si debbono sostituire le nuove formole $(C^{18} H^{13} N^3 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl_4$ per l'uno, e $C^{18} H^{13} N^3 \cdot HJ \cdot 3HgCl_2 + H^2O$ per l'altro composto.

$C^{18} H^{13} N^3 \cdot HNO_3$. — Nella mia Nota sopra accennata dimostrai, che dal composto $C^{18} H^{13} N^3 \cdot HJ$, l'acido nitrico, a caldo, elimina tutto il iodio per dar origine ad un composto, che si presenta in aghi bianchi e fonde a 214-215°. Dimostrai inoltre, che questo composto in soluzione nell'acido cloridrico concentrato, con cloruro di platino, fornisce l'identico cloroplatinato $(C^{18} H^{13} N^3 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl_4$ fusibile a 238-239°, a cui dà luogo il composto primitivo $C^{18} H^{13} N^3 \cdot HJ$ quando si fa bollire con acqua il prodotto di addizione, cui dà origine $C^{18} H^{13} N^3 \cdot HJ \cdot PtCl_4$ aggiungendo cloruro di platino alla sua soluzione nell'acqua.

Ora ho potuto riconoscere, che il composto così ottenuto fusibile a 214-215°, è il nitrato avente la composizione $C^{18} H^{13} N^3 \cdot HNO_3$. Esso infatti ha dato la colorazione azzurra con la difenilammina in presenza di acido solforico concentrato, ed all'analisi ha fornito i seguenti risultati:

- I. gr. 0,1536 di sostanza fornirono gr. 0,0641 di acqua e gr. 0,8598 di anidride carbonica.
- II. gr. 0,2176 di sostanza fornirono ccm. 31,6 di azoto misurati a 22°, e alla pressione di 739 mm.

III. gr. 0,2312 di sostanza alla determinazione di N_2O_5 col metodo di Schulze e Tiemann forairono ccm. 16,7 di NO misurati a 20° e alla pressione di 736 mm.

IV. gr. 0,2026 di sostanza alla determinazione come sopra fornirono ccm. 15,6 di NO misurati a 24° e alla pressione di 733 mm.

Su 100 parti,

	I	II	III	IV
C	63,87	—	—	—
H	4,63	—	—	—
N	—	16,34	—	—
N_2O_5	—	—	15,02	15,94

Calcolato per la formola $C^{18}H^{13}N^3 \cdot HNO_3$.

C	%	64,41
H	"	4,23
N	"	16,80
N_2O_5	"	16,16

$C^{18}H^{13}N^3 \cdot HBr \cdot Br_2$. — Questo perbromuro si ottiene aggiungendo alla soluzione del nitrato precedente nell'acido acetico glaciale, un eccesso di bromo dissolto nello stesso solvente. Dopo poco tempo si separa in aghi rossi, che raccolti, lavati con acido acetico glaciale, e fatti asciugare all'aria sopra carta, fondono a 161-162°.

È poco solubile in acqua dalla quale a caldo viene decomposto con eliminazione di bromo. Cristallizzato dall'alcool fonde a 147-148°.

Alla determinazione di bromo col metodo della calce

gr. 0,2277 di sostanza fusibile a 161-162° fornirono g. 0,2455 di AgBr.

Trovato	Calcolato per $C^{18}H^{13}N^3 \cdot HBr \cdot Br_2$
Br %	46,77

$C^{18}H^{13}N^3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} (NO_2)^3 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$. — Aggiungendo alla soluzione acquosa bol-

lente filtrata del composto $C^{18}H^{13}N^3 \cdot HJ$ acido picrico in soluzione pure nell'acqua, si ottiene il picrato della base $C^{18}H^{13}N^3$, composto giallo, che si purifica cristallizzandolo da un miscuglio di acqua ed alcool. Si presenta in squamette splendenti di color giallo fusibili a 185-187°.

Alla determinazione di azoto gr. 0,1910 di sostanza fornirono ccm. 28,2 di azoto misurati a 15°, e alla pressione di 751,6 mm.

Trovato	Calcolato per $C^{18}H^{13}N^3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} (NO_2)^3 \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$
N %	16,83

Ossidazione del composto $C^{12}H^9N^3 \cdot HJ$ con permanganato potassico.

Composto $C^{12}H^9N^3$. — In 500 cc. di acqua si discolgono gr. 9 di permanganato potassico, e alla soluzione si aggiungono gr. 3 del composto $C^{12}H^{13}N^3 \cdot HJ$ in polvere. Si riscalda a b. m., od anche direttamente all'ebollizione, e quando il liquido si è completamente decolorato, si filtra. Si concentra a b. m. il liquido limpido filtrato, e quindi senza aspettare che sia completamente raffreddato, si acidifica con soluzione di acido solforoso. Si nota forte effervesenza, e contemporaneamente la separazione di una sostanza, che dapprima è un po' bruna per jodio messosi in libertà, ma tosto diventa bianca aggiungendo un piccolo eccesso di acido solforoso. Il leggero calore che si sviluppa nella acidificazione rende oleoso il corpo bianco così separatosi, ma agitando continuamente con una bacchetta di vetro fino a completo raffreddamento del liquido si rende di nuovo solido.

Si raccoglie su filtro il corpo così ottenuto, si lava con acqua, e si fa asciugare su carta.

Da ogni 3 gr. di composto $C^{12}H^{13}N^3 \cdot HJ$ si ottengono gr. 1,50 di questo prodotto di ossidazione.

Si purifica facendolo cristallizzare dalla benzina di petrolio, dalla quale si separa lentamente talvolta in mammelloni, tal'altra in grossi prismi corti. Così purificato fonde a 76-78° e qualche volta anche ad 80-82°.

Nella benzina di petrolio rimane indisciolta una piccola quantità di sostanza fusibile a 155-160°.

Il composto fusibile a 76-78°, è facilmente solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo, nell'acetone, nel cloroformio e nell'acido acetico glaciale; è poco solubile in acqua bollente. Si discioglie nell'acido solforico concentrato, a caldo, e da questa soluzione riprecipita inalterato per diluizione con acqua. Si discioglie anche nell'acido nitrico concentrato, a caldo, però da questa soluzione si separa in aghetti, che fondono a 64° e danno la reazione dei nitrati con la difenilammina.

La soluzione in alcool assoluto, dopo trattata con sodio, diluita con acqua ed acidificata con acido cloridrico, con una goccia di bicromato potassico diede una colorazione verde azzurrognola, non però quella rosso fucsina caratteristica dei pirazoli.

All'analisi ha fornito i seguenti dati:

- I. gr. 0,1453 di sostanza fusibile a 76-78° fornirono gr. 0,0680 di acqua e gr. 0,3940 di anidride carbonica.
- II. gr. 0,2648 di sostanza come sopra fornirono ccm. 48,5 di azoto misurati a 23° e alla pressione di 756 mm.

Su 100 parti,

	Trovato		Calcolato per $C^{12} H^9 N^3$
	I	II	
C	73,94	—	73,84
H	5,2	—	4,62
N	—	21,01	21,57.

$C^{12} H^9 N^3 \cdot HCl$. — Cristallizzando la nuova base $C^{12} H^9 N^3$ dall'acido cloridrico concentrato dove si discioglie all'ebollizione, si ottiene il suo cloridrato, che si presenta in aghi bianchi, che fatti asciugare nel vuoto sopra idrato potassico in pezzi, si riducono in una polvere bianda fusibile a 181-182°. Viene decomposto dall'acqua bollente con eliminazione della base libera.

Alla determinazione del cloro col metodo della calce gr. 0,0354 di sostanza fusibile a 181-182°, fornirono gr. 0,0177 di cloruro di argento e gr. 0,0026 di Ag.

	Trovato	Calcolato per $C^{12} H^9 N^3 \cdot HCl$
Cl %	14,66	15,3.

$C^{12} H^9 N^3 \cdot 3HgCl^2 + 2H^2O$. — Se si aggiunge cloruro mercurico in soluzione acquosa alla soluzione alcoolica del composto $C^{12} H^9 N^3$, e si concentra un poco a b. m., si ottiene un composto bianco, che si lava con acqua, e si fa asciugare all'aria. Il composto così ottenuto in preparazioni diverse non mostrò sempre lo stesso punto di fusione. In una preparazione infatti l'ottenni fusibile a 198-200°; in altra fusibile a 185°, ed in una terza a 145-148°.

Fatto bollire con acqua si decompone mettendo in libertà la base libera.

Alla determinazione dell'acqua di cristallizzazione gr. 0,2373 di sostanza fusibile a 185° perdettero gr. 0,077 di acqua.

Alla determinazione di mercurio allo stato di solfuro gr. 0,3883 di sostanza fus. a 185° fornirono gr. 0,2551 di HgS seccato a 100° fino a peso costante.

	Trovato	Calcolato per $C^{12} H^9 N^3 \cdot 3HgCl^2 + 2H^2O$
$H^2O\%$	3,24	3,40
Hg	56,88	57,25.

$(C^{12} H^9 N^3 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$. — Se alla soluzione in poco alcool del composto $C^{12} H^9 N^3$ fus. a 76-78° si aggiunge acido cloridrico concentrato e quindi del cloruro di platino in soluzione acquosa pure concentrata, si precipita, talvolta dopo breve concentrazione a b. m. una polvere rossastra, che si raccoglie su filtro, si lava con un miscuglio di alcool con un eccesso di etere, e si fa asciugare all'aria su carta.

Il cloroplatinato così ottenuto è poco solubile nell'acqua fredda, all'ebolizione invece viene decomposto con eliminazione della base libera. Riscaldato a 180-200° perde quattro molecole di acido cloridrico, e si trasforma in una polvere giallastra ch'è il bicloroplatinato.

Alla determinazione dell'acqua di cristallizzazione ha fornito i seguenti dati:

I. gr. 0,5278 di sostanza fatta asciuttare all'aria riscaldati a 100-105° fino a peso costante perdettero gr. 0,0282 di acqua.
 II. gr. 0,3150 di sostanza come sopra perdettero gr. 0,0162 di acqua.

$\text{H}_2\text{O} \%$	Trovato		Calcolato per $(\text{C}^{12} \text{H}^9 \text{N}^3 \text{HCl})^2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
	I	II	
	5,38	5,1	5,32.

Il cloroplatinato seccato a 100° fino a peso costante alla determinazione di cloro e di platino ha fornito i seguenti dati:

I. gr. 0,0491 di sostanza come sopra fornirono gr. 0,0446 di AgCl e gr. 0,0066 di Ag.
 II. gr. 0,2732 di sostanza come sopra fornirono gr. 0,2810 di AgCl e gr. 0,0110 di Ag.
 III. gr. 0,2970 di sostanza seccata a 100° dopo calcinazione fino a peso costante fornirono gr. 0,0736 di platino.
 IV. gr. 0,2940 di sostanza come sopra fornirono gr. 0,0720 di platino.

Su 100 parti,

	Trovato				Calcolato per $(\text{C}^{12} \text{H}^9 \text{N}^3 \text{HCl})^2 \cdot \text{PtCl}_4$
	I	II	III	IV	
Cl	26,64	26,76	—	—	26,59
Pt	—	—	24,78	24,48	24,35.

Il bicloroplatinato giallo ottenuto riscaldando il cloroplatinato precedente rossastro alla temperatura di 180-200° fino a peso costante all'analisi, ha fornito i seguenti dati:

I. gr. 0,1394 di sostanza diedero dopo calcinazione fino a peso costante gr. 0,0403 di platino.
 II. gr. 0,4224 di sostanza diedero come sopra gr. 0,1260 di platino.

$\text{Pt} \%$	Trovato		Calcolato per $(\text{C}^{12} \text{H}^9 \text{N}^3)^2 \cdot \text{PtCl}_2$
	I	II	
	28,90	29,73	29,7.

$\text{C}^{12} \text{H}^9 \text{N}^3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \text{OH}^{(\text{NO}_2)^3}$. — Se alla soluzione eterea della base $\text{C}^{12} \text{H}^9 \text{N}^3 \text{OH}$

si aggiunge acido picrico in soluzione nello stesso solvente, dopo qualche

istante si precipita il pierato della detta base, che raccolto su filtro, lavato, e fatto asciugare su carta fonde a 160-161°. Cristallizza da un miscuglio di alcool ed etere. È solubile nell'acqua bollente.

Alla determinazione di azoto gr. 0,2644 di sostanza fornirono cc. 43,6 di azoto misurato 9,5° e alla pressione di 755 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{12}H^9N^3 \cdot C_6H_5 < \frac{(NO_2)^3}{OH}$
N %	19,64	19,85

$C^{12}H^9N^3 \cdot C^2H^5J$. — Questo composto si ottiene riscaldando in tubo chiuso a bagno di acqua salata bollente per circa 12 ore, la base $C^{12}H^9N^3$ disciolta in eccesso di joduro di etile.

Si ottiene in aghetti bianchi, che lavati con joduro di etile e fatti asciugare fondono a 189-190°.

Alla determinazione di jodio gr. 0,2150 di sostanza diedero gr. 0,1408 di AgJ.

Alla determinazione di azoto gr. 0,2137 di sostanza diedero ccm. 22,5 di azoto misurati a 10° e alla pressione di 762 mm.

	Trovato	Calcolato per $C^{12}H^9N^3 \cdot C^2H^5J$
J %	35,46	36,1
N %	12,57	11,96

$C^{12}H^9N^3 \cdot (C_6H_5COCl)^2$. — Se ad una soluzione eterea della base $C^{12}H^9N^3$ si aggiunge un eccesso di cloruro di benzoile pure in soluzione eterea, si separa subito una sostanza bianca, che tosto si raccoglie su filtro, si lava con etero e si fa asciugare nel vuoto sopra acido solforico. Fonde a 185-187°. Dal liquido filtrato col riposo si separa nuova quantità di sostanza in lunghi aghi bianchi che fonde a 183-190°.

Il composto così ottenuto si può purificare disciogliendolo in cloroformio e riprecipitandolo da questa soluzione con benzolo. Così purificato fonde a 183-186°.

Alla determinazione di cloro col metodo della calce diede i seguenti dati:

- I. gr. 0,2704 di sostanza fusibile a 185-187° diedero gr. 0,1432 di AgCl e gr. 0,0082 di Ag.
- II. gr. 0,3296 di sostanza fusibile a 183-186° diedero gr. 0,1796 di AgCl e gr. 0,0036 di Ag.

Cl %	Trovato		Calcolato per $C^{12}H^9N^3 \cdot (C_6H_5COCl)^2$
	I	II	
	14,09	13,79	14,9.

$C^{12}H^9N^3 \cdot CH^3COCl$. — Questo composto si ottiene mescolando le soluzioni eteree della base $C^{12}H^9N^3$ e di cloruro di acetile. Fonde a 183-185°. È bianco.

Alla determinazione di cloro col metodo della calce gr. 0,4954 di sostanza diedero gr. 0,2134 di $AgCl$ e gr. 0,0066 di Ag .

Trovato	Calcolato per $C^{12}H^9N^3 \cdot CH^3COCl$
Cl % 14,3	14,75

*Ossidazione del composto $C^{18}H^{13}N^3 \cdot HJ$
con permanganato potassico in soluzione acida.*

A gr. 8 di composto $C^{18}H^{13}N^3 \cdot HJ$ polverizzati si aggiungono ccm. 50 di acido solforico al 50 % e ccm. 1400 di permanganato potassico al 4 %. Si agita, e si lascia alla temperatura ordinaria, curando qualche volta di agitare, fino a che il liquido si è completamente decolorato, ciò che avviene dopo alcuni giorni. Si filtra alla pompa. Il biossido di manganese raccolto si pone ad asciugare all'aria sopra carta, ed il liquido filtrato si rende alcalino con un eccesso di carbonato sodico, e si estrae con etere. Da questo solvente, dopo averlo seccato con carbonato sodico fuso, colla distillazione si ottiene una piccola quantità di un olio gialognolo, avente un odore particolare.

Le acque da cui si estrasse quest'olio, acidificate con acido acetico, e trattate con cloruro mercurico, col riscaldamento a b. m., riducono questo sale in cloruro mercuroso.

Il biossido di manganese raccolto, e già asciutto, si tratta a caldo con alcool concentrato e si filtra. Dall'alcool filtrato per aggiunta di un eccesso di acqua si separa una sostanza solida bianca, che si raccoglie su filtro, si lava con acqua, e si fa asciugare all'aria sopra carta. Da 8 gr. di composto $C^{18}H^{13}N^3 \cdot HJ$ si ottiene un grammo di questo prodotto d'ossidazione.

Il composto grezzo così ottenuto si discioglie a freddo in cloroformio, e alla soluzione filtrata si aggiunge benzina di petrolio in eccesso. Si agita con una bacchetta il liquido torbido, e si raccoglie tosto su filtro la sostanza che così si separa. Questa, fatta asciugare all'aria, fonde con forte sviluppo gassoso a 114-115°. Qualche volta fu ottenuta fusibile a 104-105°. Disciolta in alcool, arrossa la carta azzurra di tornasole.

Dalla benzina di petrolio filtrata, col riposo, si separa nuova sostanza, ch'è più bianca della prima, e che fonde a 135-138° e qualche volta anche a 143-145°. Questa sostanza disciolta in acqua calda, si colora in rossastro con una goccia di cloruro ferrico.

Alla determinazione di azoto gr. 0,1280 della sostanza precedente fusibile a 114-115° fornirono ccm. 13,6 di azoto misurati a 17° e alla pressione di 750 mm.

Trovato	Calcolato per $C^{12}H^{10}N^2O^2$
N % 12,2	13,08.

L'olio gialognolo precedentemente ottenuto, dopo aggiunta di acido cloridico concentrato fu portato quasi a secco a b. m., quindi, aggiunto di alcool e cloruro di platino in soluzione acquosa, e portato di nuovo quasi a secco. Ripreso in ultimo con alcool ed etere diede luogo a piccola quantità di cloroplatinato giallo scuro.

Gr. 0,0930 di questo cloroplatinato alla calcinazione lasciarono gr. 0,0280 di platino corrispondenti al 30,1 %.

Mineralogia. — Appunti di mineralogia sarda. Ematite di Padria (¹). Nota di FEDERICO MILLOSEVICH presentata dal Socio G. STRÜVER.

Fra i minerali della collezione dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Sassari colpirono la mia attenzione dei campioni di ematite lamellare di aspetto perfettamente simile a quello dell'ematite vulcanica dell'Etna, dello Stromboli, del Vesuvio ecc. Essi furono donati dal prof. A. Giglio nel 1885 e portano come indicazione di provenienza Padria. Recentemente feci fare delle indagini per accettare meglio la loro esatta provenienza, e fortunatamente potei avere in dono un gran numero di lamelle consimili trovate appunto nelle vicinanze di Padria e precisamente nel tratto interposto fra il Nuraghe Piliga e il Nuraghe Rosa presso il Riu Cumone.

È questa dunque una nuova località da aggiungersi alle altre già note per giacimenti di ematite vulcanica. Che tali siano da considerarsi i cristalli da me osservati non può esservi alcun dubbio, perchè, sebbene non possieda alcun campione in cui essi siano attaccati alla roccia madre, trovandosi essi scolti nelle sabbie dei fossetti temporanei e nel terreno stesso vegetale, pure sulle sponde di detto rio si continuano le stesse rocce basaltiche di aspetto poroso vacuolare che costituiscono le colline di Tres Montes, l'altipiano di S. Pietro e la regione tutta fra Padria e Pozzomaggiore.

È noto che l'ematite vulcanica presenta in generale un numero piuttosto scarso di forme semplici e di combinazioni e che il suo diverso modo di presentarsi è dovuto piuttosto ai diversi aggruppamenti cui può dar luogo la legge di geminazione ad essa più comune; quindi, dopo gli studi di Scacchi (²) su cristalli del Vesuvio, dopo le osservazioni di Lasaulx (³) e la recente accurata descrizione di Di Franco (⁴) dei cristalli dell'Etna e sopra-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(²) A. Scacchi, *Contribuzioni mineralogiche per servire alla storia dell'incendio vesuviano del mese di aprile 1872*. Parte seconda. Atti R. Acc. sc. fis., Napoli, VI, 1874.

(³) Lasaulx (in Waltershausen, *Der Aetna*, vol. II, Leipzig, 1880, pag. 485).

(⁴) S. Di Franco, *Studio cristallografico sulla ematite dell'Etna*. Atti Acc. Gioenia, Catania, (ser. 4^a), XVII, 1903.

tutto dopo la classica memoria di Strüver (¹) sull'ematite di Stromboli, sarebbe fuor di luogo descrivere in modo troppo minuzioso i cristalli da me osservati e riprodurre con disegni tutti gli aspetti che presentano. Mi limiterò ad accennare soltanto ciò che è noto già per altre ematiti vulcaniche, rimandando alla bellissima tavola, che accompagna la citata memoria dello Strüver, per la maggior parte delle combinazioni e delle forme di aggregamento già note. Descriverò invece un po' più minutamente e raffigurerò in questa Nota soltanto quelli abiti cristallini e quei modi di aggregamento, che presentano una qualche diversità da quelli già noti.

L'ematite di Padria presenta soltanto le poche forme semplici comuni anche all'ematite vulcanica di altre località; cioè la base $\{111\}$ sempre ben sviluppata e nella maggior parte dei casi prevalentissima su tutte le altre forme, il romboedro diretto fondamentale $\{100\}$ con facce nitide e perfette, il prisma di secondo ordine $\{10\bar{1}\}$ quasi sempre presente e il romboedro inverso di simbolo $\{110\}$ con piccole facce in qualche raro cristallo. Come si vede l'ematite di Padria presenta un numero di forme semplici inferiore a quella dell'Etna e del Vesuvio e lo stesso numero di forme riscontrato dallo Strüver in quella di Stromboli (²).

Le combinazioni osservate sono soltanto le seguenti:

$\{111\}$ $\{100\}$
 $\{111\}$ $\{100\}$ $\{10\bar{1}\}$
 $\{111\}$ $\{100\}$ $\{110\}$ $\{10\bar{1}\}$

L'abito dei cristalli raramente è romboedrico, quasi sempre invece è laminare secondo la base.

Al tipo romboedrico appartengono alcuni piccoli cristalli semplici della combinazione $\{111\} \{100\} \{110\} \{10\bar{1}\}$ in cui le facce del romboedro fondamentale e quelle della base hanno quasi uguale sviluppo: essi si trovano impiantati sopra della ematite compatta o grossolanamente lamellare.

Le laminette secondo la base invece sono numerosissime, ma non tutte hanno contorno cristallino distinto e per lo più sono frammenti di altre più grandi e presentano contorno irregolare. Sopra più di 200 di tali laminette da me esaminate, soltanto una parte si mostrava limitata dalle facce laterali alla base. Ciò dipende dal fatto che le lamelle si trovano, come dissi, sciolte nel terreno e vengono alla luce coi lavori dei campi o nelle sabbie dei fossi.

(¹) G. Strüver, *Ematite di Stromboli*. Memorie R. Acc. Lincei, (ser. 4^a), VI, 1889, pag. 153.

(²) È noto che il Von Rath (Pogg. Ann. d. Ph. 128, 1866, pag. 430) sopra un cristallo di Stromboli appartenente al Museo di Berlino, riscontrò un numero di forme maggiore ed un abito cristallino diverso.

I cristalli semplici sono in minor numero che non gli aggruppamenti paralleli ed i geminati.

Fra i cristalli semplici laminari ve ne ha di sviluppo regolare o quasi, nei quali il contorno è prevalentemente triangolare o esagonale; altri invece sono allungati secondo uno spigolo di combinazione fra la base e una faccia di romboedro diretto, alcune volte mantenendosi in forma di lamelle secondo la base, altre volte accostandosi alla forma prismatica per il quasi uguale sviluppo di due facce di romboedro e delle due di base.

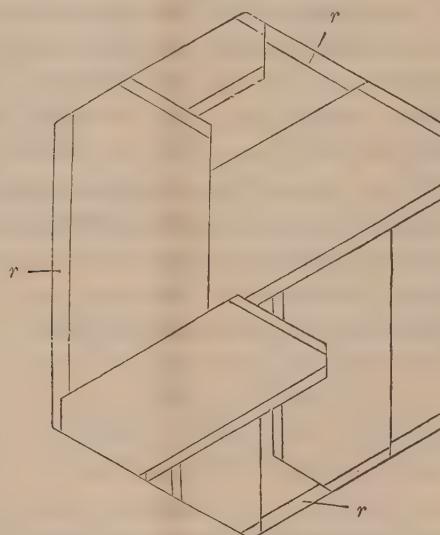


FIG. 1.

Fra gli aggruppamenti di cristalli semplici in posizione parallela, ve ne sono di quelli in cui ad un individuo se ne uniscono lateralmente uno o più altri, in modo che le basi dei singoli individui formano un unico piano; ve ne sono altri invece in cui ad un individuo se ne sovrappongono un altro o parecchi altri. Quando sono più gli individui sovrapposti, si nota molte volte un grande individuo lamellare, che sopra una delle sue facce di base ne porta parecchi altri minori.

Nella fig. 1 ho raffigurato alquanto schematicamente un caso abbastanza frequente di siffatto aggruppamento parallelo in cui gli individui minori, che si dispongono sopra una faccia di base dell'individuo maggiore, mostrano tutti una direzione di maggior allungamento $[01\bar{1}]$ od analoga e, pur sovrapponendosi fra di loro molte volte, si dispongono in due sole serie distinte le quali differiscono fra di loro, perchè gli individui dell'una hanno i loro assi di allungamento che formano un angolo di 120° con gli assi di allun-

gamento degli individui dell'altra serie. Si può dire quindi che gli individui che costituiscono il gruppo sono tutti paralleli fra di loro, ma il medesimo concetto si può esprimere forse più esattamente, dicendo che un individuo di una serie diventa parallelo a un individuo dell'altra serie con un giro di 120° intorno all'asse [111], perchè in tal modo anche le direzioni di maggior allungamento vengono a coincidere. È ovvio che, essendo l'asse [111] asse di simmetria ternaria, un giro di 120° intorno ad esso conserva il parallelismo fra le facce dei due individui.

Anche nella citata Memoria dello Strüver (pag. 4, fig. 3 della tav.) è descritto un aggruppamento parallelo, che ha qualche analogia con il succennato e che si può anche interpretare nello stesso modo: è chiaro, che invece di dire che l'individuo a destra si è sviluppato maggiormente nel senso [011] e quello a sinistra nel senso [101], si può anche dire, che l'individuo di destra è girato intorno ad [111] di 120° rispetto a quello di sinistra; perchè, se si faccia compiere tale giro ad uno dei due individui, essi vengono a coincidere anche con le rispettive direzioni di maggior sviluppo. E non parrà del tutto oziosa la interpretazione da me proposta per siffatti aggruppamenti, quando si consideri che essa porta a generalizzare ancor più il fatto della tendenza comunissima nei cristalli di ematite ad associarsi intorno all'asse di simmetria ternaria: associazione che per un giro di 120° porterebbe ad aggruppamenti paralleli, mentre per un giro di 180° porterebbe ad aggruppamenti gemelli.

I geminati con legge di geminazione ad asse [111] sono frequentissimi: abbondano qui, come in altre ematiti vulcaniche quelli a giustapposizione, in cui piano di giustapposizione è una faccia del prisma {211} e generalmente, come quelli già noti, essi sono allungati nel senso dello spigolo che la base forma con detto piano di giustapposizione. Ho osservato peraltro qualche caso diverso, e non menzionato da altri, in cui detti gemelli sono allungati in modo del tutto opposto, cioè secondo lo spigolo che la base forma con la faccia di {101} comune ai due individui (fig. 2).

Un modo ancora diverso di riunione di individui, sempre però con asse di geminazione [111], è rappresentato dal gruppo riprodotto nella figura 3, così come si presenta. L'individuo a destra ha un altro piccolo individuo in posizione parallela che sporge da esso lateralmente, mentre l'individuo a sinistra è in posizione di gemello rispetto ai due di destra: sulla base comune non vi ha linea netta di demarcazione, mentre sulle due piccole facce di {101} comuni pur esse ai due gemini esiste una netta linea verticale di separazione.

La figura 4 rappresenta un caso consimile, ma per diverso sviluppo delle facce il geminato assume un abito diverso: anche qui sono due soli individui gemelli che hanno in comune una faccia di prisma {101} sulla quale vi è una netta linea verticale di demarcazione.

Per di più essi si toccano con un'altra faccia del medesimo prisma rappresentata da una linea netta sulla base comune. Questo gruppo non

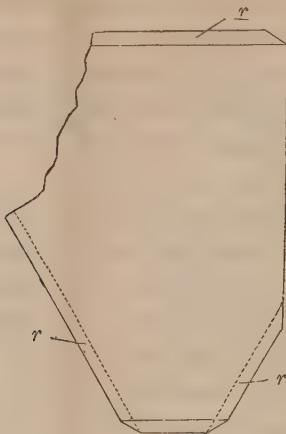


FIG. 2.

differisce in fondo da quello rappresentato nelle figure 7 e 8 della Memoria

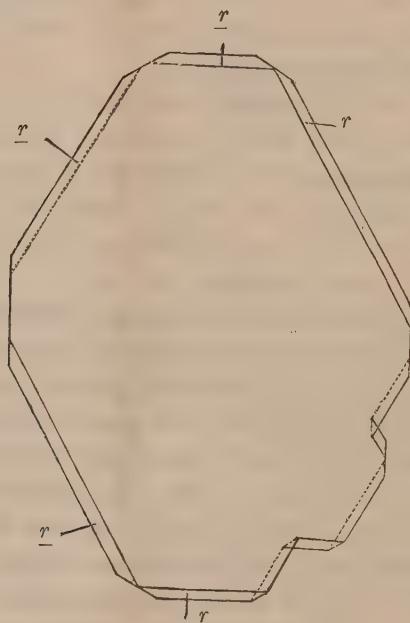


FIG. 3.

dello Strüver, che per la sua maggior semplicità: infatti manca in esso soltanto l'individuo 2' che esiste in più nel gruppo dello Stromboli.

Non mi fu dato di osservare gemelli ad asse [111] in cui i due individui sieno collocati l'uno sopra l'altro.

L'ematite di Padria, come le altre ematiti vulcaniche, presenta anche la geminazione con asse normale ad una faccia del romboedro {100}. I pochi gemelli secondo tal legge da me osservati sono generalmente costituiti di un grande individuo laminare, dal quale sporge un altro individuo molto più piccolo, che ha parallele col primo due facce del romboedro {100} e due facce del prisma {101}. Ho trovato un solo caso di un piccolo gemello secondo tal legge simile a quelli di Monte Calvario presso Biancavilla e di

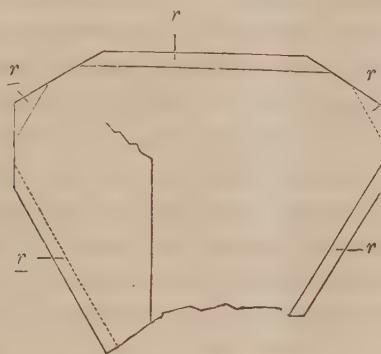


FIG. 4.

Stromboli, in cui cioè i due individui sono di dimensioni quasi uguali e perciò perfettamente simmetrici anche sotto questo rapporto, rispetto al piano di geminazione. Detto gemello era collocato sopra un cristallo laminare molto più grande.

Gruppi che presentassero la riunione delle due leggi di geminazione suddette non ne ho riscontrati; invece ho osservato un gruppo costituito da un cristallo laminare piuttosto grande, il quale sopra una delle sue facce di base porta parecchi altri individui minori in posizione parallela, come è indicato nella fig. 1, mentre sopra l'altra faccia di base sporge un piccolo individuo, in posizione di gemello con esso e con asse di geminazione normale ad una faccia di {100}.

Patologia vegetale. — *Su alcuni ifomiceti del Mais guasto, e sulla ricerca microscopica per determinarne le alterazioni.*
Nota del dott. Ugo BRIZI, presentata dal Socio G. CUBONI.

La eziologia della pellagra, nonostante gli accurati studi e attive ricerche di molti studiosi, fra i quali è appena d'uopo accennare Lombroso, Maiocchi, Gosio, Cuboni, Ferrati, Belmondo, Pelizzi, Tirelli, Di Pietro, Ceni, Antonini, De Giaxa ecc. non è ancora definitivamente determinata.

Ma i sostenitori delle diverse teorie, sia che ammettano un avvelenamento cronico da un tossico che si forma nel granturco avariato, sia che suppongano invece l'infezione diretta di germi diversi nell'interno del corpo, sia che la ritengano dovuta all'azione dei soli aspergilli, sia da autointossicazione dovuta alla esclusiva alimentazione maidica, sono in fondo tutti concordi, salvo forse Tizzoni e Fasoli (¹) i quali si discostano alquanto dal modo di vedere degli altri ricercatori, nel ritenere dimostrata come origine della funesta pellagra, l'alimentazione con mais in qualunque modo guasto ed avariato.

L'unico modo per frenare questa terribile malattia, come ben disse Sanarelli (²) al recente Congresso Pellagrologico di Milano, è di vietare nel modo più rigoroso la consumazione del granturco guasto e impedirne sotto qualunque pretesto la macinazione.

A ciò provvede la legge 21 Luglio 1902, n. 427, sulla prevenzione e cura della pellagra, agli art. 1-4 e il successivo regolamento 4 Dic. 1903, il quale negli articoli 5 e fino al 22 indica le modalità per il prelevamento dei campioni e per la procedura delle perizie, intese appunto, a norma della legge, a vietare l'introduzione, la circolazione, la vendita del granturco e dei suoi derivati guasti od imperfetti. Ma se la legge ed il regolamento sono di per sé ottimi, nell'applicazione regna sempre molta incertezza nell'accertamento dell'avaria del granturco. Infatti accade purtroppo assai spesso come ha fatto rilevare con molta chiarezza Antonini (³), che gli ufficiali sanitari elevano delle contravvenzioni, e che l'autorità giudiziaria non sempre ratifica il loro giudizio peritale di fronte ai risultati discordanti delle perizie di contestazione fatte dai Laboratori a ciò destinati. In conseguenza i contravvenitori vengono assolti, e ciò, mentre da una parte sfiducia gli ufficiali sanitari, e li rende naturalmente meno attivi e meno zelanti nella sorveglianza

(¹) Atti Acc. dei Lincei, Ser. 5^a, Vol. VI, 1906.

(²) Riv. Pellagrol. Ital., 1906. pag. 98.

(³) Atti del III Congr. Pellagrol., 1906.

sul commercio del granturco, dall'altra non evita il pericolo che partite di mais, probabilmente avariato, vengano rimesse in circolazione.

Allo scopo di evitare contestazioni e di dare modo agli ufficiali sanitari ed ai periti di giudicare con criteri uniformi, il Ministero dell'Interno pubblicava delle *Istruzioni ufficiali per riconoscere il grado e l'intensità delle alterazioni del granturco* approvate con R. Decreto 6 Dicembre 1904.

Ma queste istruzioni non sono certo sempre sufficienti ad eliminare i dubbi nella coscienza dei periti.

Infatti le istruzioni citate ammettono che il perito possa valersi di caratteri organolettici, chimici, biologici, tossicologici, nessuno dei quali, può costituire con sicurezza un indice indubbio. L'istruzione stessa non fa alcun cenno dei caratteri microscopici che presenta il mais guasto, dei quali nessuno o quasi si è mai occupato, salvo il Lombroso, che pure ne aveva ben messa in rilievo l'importanza, caratteri che a parer mio meritano invece, per le ragioni che esporrò, una particolare attenzione.

Le ricerche furono eseguite su molti campioni di mais avariato del commercio inviati per esame di contestazione al Laboratorio di Chimica agraria della Scuola Superiore di Agricoltura di Milano, su altri ricevuti da località pellagogene per mezzo di cortesi corrispondenti, ed anche su mais artificialmente infettato con colture pure dei più comuni microrganismi del mais guasto e soprattutto con la forma assolutamente predominante, come ben ha dimostrato Gosio, col *Penicillium glaucum* Lmk. che ho trovato il più delle volte costituire, quasi da solo, le alterazioni sul 60, 70 e fino al 90 % delle cariossidi avariate.

Studiando le alterazioni iniziali è facile seguire l'origine prima dell'infezione. Il micelio del *Penicillium glaucum* che si comporta come quello di altri ifomiceti, penetra nelle cariossidi per l'ilo, come hanno già notato vari osservatori (Terni ed altri), sviluppandosi notevolmente entro la piccola cavità determinata dal distacco del rafe che resta lateralmente occlusa dalle glumelle esterne e talvolta dalle glumelle che rappresentano il rudimento del fiore. Ma l'ilo non è un'apertura, come qualche autore ritiene e descrive, giacchè fin dal principio dello sviluppo della cariosside e quando ancora l'endosperma è in via di formazione, in corrispondenza dell'estremità del rafe si origina un parenchima spugnoso a cellule stellate e raggiate il quale non viene tanto facilmente attraversato dal micelio di fungilli. Questo anzi il più delle volte si arresta di fronte all'ostacolo, che è reso più insuperabile dagli elementi dell'endocarpio che si estendono fino a raggiungere il rafe. Il micelio del *Penicillium* riesce però ad attraversare il tessuto spugnoso, entro il quale è facile seguirlo, ed evitando le sfrangiature tracheidiche del rafe, penetra attraverso l'episperma, oltre il quale non è più facile seguirlo senza la opportuna tecnica.

I filamenti del micelio sottilissimi, septati, jalini, invadono, come è fa-

cile dimostrare studiando le cariossidi nelle quali l'avarìa è incipiente e quando mancano ancora quasi tutti i caratteri esteriori, soltanto ed esclusivamente il parenchima dello scudetto dell'embrione. Ivi si localizza sempre anche nei casi di infezione abbastanza avanzata, senza penetrare né attraverso le cellule a palizzata dello scudetto, nè mai, per conseguenza, nell'endosperma, e neanche invade, come generalmente si crede, lo strato di cellule aleuronifere. Neppure l'embrione è, generalmente, invaso dal micelio, benchè pure molti osservatori lo asseriscano, il quale solo raramente si spinge nella coleoriza mentre l'asse ipocotileo, la radichetta e la piumetta non sono attaccate. A questo punto la cariosside deve ritenersi avariata per quanto nessun carattere di alterazione apparisca all'esterno perchè il micelio è già annidato nel parenchima dello scudetto. È solo più tardi che continuando il suo sviluppo, talvolta lentissimo, emette i corpi fruttiferi costituiti dalla caratteristica polvere verdastra che si accumula generalmente sotto il pericarpio in corrispondenza dell'asse maggiore dell'embrione appunto perchè il pericarpio ivi è appena leggermente aderente e si solleva facilmente formando come una specie di microscopica camera umida, nella quale il fungillo trova ottime condizioni di fruttificazione.

Non avviene mai che la formazione di conidii abbia luogo entro le cellule dell'embrione come qualche autore ritiene. Evidentemente se si opera su cariossidi in cui la disorganizzazione dell'embrione sia completa è facile che nel preparato si rinvengano numerose spore che possono far supporre che si trovino entro le cavità delle cellule.

Il micelio del *Penicillium* oltre al localizzarsi come ho detto, non penetra poi neanche mai nell'interno delle cellule del parenchima dello scudettoricche di proteina e di grasso, ma si mantiene intracellulare, scostando la lamella mediana o profitando dei tenui meati intracellulari, localizzazione intracellulare che si conserva sino ad avaria avanzatissima e che non è più riconoscibile in seguito allorchè tutto l'embrione è disorganizzato e distrutto, il che si ha appunto quando si presentano anche esteriormente ben visibili i caratteri di alterazione grave. La decomposizione delle cellule del parenchima dello scudetto si può seguire passo a passo nelle preparazioni microscopiche. Il protoplasto viene ucciso distaccandosi dalla membrana, non per la presenza diretta nel micelio nella cavità cellulare, poichè non vi penetra, ma certo per i prodotti tossici secreti dal micelio che attraversano la membrana. Gli elementi perdono il turgore, i protoplasti uccisi si decompongono e si alterano, per cui anche l'embrione finisce col trasformarsi in una massa putrida, senza che esso venga direttamente attaccato dal micelio.

Non essendo troppo facile quando la cariosside è molto avariata seguire il micelio oltre il tessuto spugnoso che involge il rafe nel suo punto di rottura, si spiega come qualche autore, avendo rinvenuto un fitto intreccio ben visibile di fili di micelio, che poi sporificano, precisamente in corrispon-

denza dell'ilo e non avendolo potuto seguire nei tessuti, ritenga che soltanto ivi si localizzi.

È assolutamente poi inesatto il fatto, che trovo in parecchi autori accennato, che il micelio si spinga anche nell'endosperma farinoso o corneo. Esso non viene mai invaso dal micelio dei comuni ifomiceti e anche nel caso di avaria gravissima, non si trova mai traccia di micelio nell'endosperma e neppure nel sottilissimo strato che è tanto vicino alla calaza e che si spinge fin quasi sotto il rafe. Solo batteri diversi, possono invadere l'endosperma in seguito ad avaria grave causata di ifomiceti, e completano la distruzione della cariosside, e ciò solo in caso di condizioni di temperatura e di umidità eccezionalmente favorevoli.

Per poter riconoscere e seguire il micelio, la tecnica è assai semplice. Le cariosside fissate con alcool forte a cui si aggiunga qualche goccia di una soluzione di solfato di rame al 5 % od anche semplicemente con alcool assoluto, per almeno 12 ore, si sezionano con tagli obliqui in modo che i tagli siano tangenziali al solco embrionale e paralleli al piano che passa per l'asse dell'embrione, giacchè in tal modo si ha un campo di osservazione maggiore, perchè è più ampia la superficie di sezione del parenchima dello scudetto.

Le sezioni si colorano tenendole per parecchie ore in soluzione alcoolica molto diluita di safranina che dà i risultati migliori, poi si passano in alcool assoluto che asporta l'eccesso di colore, quindi in olio di garofano, xilolo e balsamo. In tal modo il protoplasto strettamente coartato nel centro delle cellule, si colora anche esso, ma lascia perfettamente incolore le pareti tra le quali si può vedere e seguire splendidamente colorato in rosso il micelio che si insinua tra le cellule, spostando leggermente le pareti ma senza penetrarvi, il che sarebbe perfettamente accettabile, se ciò avvenisse, col metodo indicato. Esso è sottile, isodiametrico, di rado varicoso, il che avviene specialmente in vicinanza dell'epitelio dello scudetto, il quale però non viene mai nè invaso nè attraversato dal micelio.

Invece della safranina si può usare il rosso Magdala il quale dà risultati ugualmente buoni, ma in soluzione acquosa.

Dovendosi procedere ad un esame spedito, si può anche usare il *bleu cotton* sciolto nell'acido lattico, nel quale si pongono le sezioni dopo fissate con alcool e tenute per pochi minuti in acqua distillata, riscaldando il vetrino leggermente fino a comparsa di fumi bianchi. La sezione si decolora lasciandola qualche tempo in glicerina diluita, montando poi la preparazione come al solito oppure, più semplicemente e con grande risparmio di tempo, in gelatina di Kaiser. Lo stesso metodo si può usare per svelare la presenza del micelio nelle farine.

In identico modo si comporta il micelio di altri ifomiceti che princi-

palmente ho rinvenuti (¹) ed isolati dal mais guasto, *Aspergillus fumigatus* Fris., *A. flavescens* Wred., *Sterigmatocystis nigra* V. T., *Mucor racemosus*, *M. stolonifer*, tanto che con la sola preparazione microscopica dell'alterazione incipiente non è possibile determinare con sicurezza di qual micelio si tratti, salvo forse del *M. stolonifer* in cui i setti più frequenti e la colorazione che assume col violetto Dahlia, colorazione che non assume ben netta alcun altro degli ifomiceti studiati, permette di caratterizzarlo.

Le ricerche sul comportamento e localizzazione del micelio degli ifomiceti furono eseguite, oltre che su mais avariato del commercio, anche infettando artificialmente diverse varietà di mais, principalmente le seguenti: *Cinquantino*, *caragua giallo*, *caragua bianco*, *quarantino giallo*, *agostano a 8 file*, *cuzco rosso* e *nero friulano*.

Le cariossidi venivano sterilizzate esternamente in modo soddisfacente con un metodo facile, tenendole immerse cioè in una soluzione al 0,5 % di formalina commerciale scaldata e mantenuta a 30° per circa un'ora. Numerose prove di controllo mi hanno dimostrato che in questo modo si raggiunge una sterilizzazione ottima, senza nuocere affatto alla facoltà germinativa delle cariossidi e quindi senza determinarvi alcuna alterazione sensibile.

Le cariossidi, rapidamente asciugate con carta bibula sterile, venivano poste in un cristallizzatore comunicante con una pompa a mercurio per prosciugarle nel vuoto completamente e far evaporare la formalina affinchè questa non ostacolasse l'esito della prova di infezione.

Le cariossidi venivano poi infettate immersandole e agitandole in poca acqua distillata sterilizzata nella quale erasi diluita una piccola quantità di colture pure, sporificate, dei diversi ifomiceti accennati. Per evitare la troppo sollecita germinazione delle cariossidi, che avrebbe disturbato il procedere delle infezioni, ho usato un metodo assai semplice. Le cariossidi, dopo agitate a lungo nell'acqua contenente le spore degli ifomiceti, erano poste, colle consuete cautele asettiche, in una grande capsula in un solo strato, che veniva il giorno dopo, interamente ricoperto da un sottile velo d'acqua distillata sterile alla quale era aggiunto 0,2 % di saccarosio. Il velo d'acqua non disturba affatto l'infezione, perchè il liquido zuccherino non impedisce la penetrazione del fungo e al tempo stesso ritarda di cinque o sei giorni l'inizio della germinazione. In tal modo si può trasportare l'infezione dell'ifomicete che si sperimenta sulle cariossidi vive, e può venir studiato il comportamento del micelio nei tessuti viventi, il che non sarebbe possibile col metodo adottato dal Ceni (²) per infettare le cariossidi cogli aspergilli, sterilizzandole all'autoclave, giacchè

(¹) Sul mais guasto ho talvolta trovata, ma assai rara: *Ospora verticilloides* Sacc. e non ho mai potuto rinvenire il vero *A. varians* Wehmer, entrambi indicati come piuttosto frequenti da Tiraboschi (*Ann. Bot.* II, 141).

(²) *Gli aspergilli nell'etiologia della pellagra*, (*Riv. Sp. di Fren.* XXVIII, II, pag. 36).

così operando i tessuti sono cotti e morti, e ivi i fungilli si comportano ben diversamente.

Gli ifomiceti sperimentati, isolati da cariossidi avariate, venivano coltivati in capsule Petri su decotto di soli germi di mais, filtrato e gelatinizzato con agar glicerinato, e tenuti a temperatura costante di circa 25°. Tra di essi il primo posto per rapidità e intensività di infezione spetta al *Penicillium glaucum* pel quale ho ottenuto sino al 90 % di rapido attecchimento della infezione artificiale. Subito dopo, ma a grande distanza, viene la *Sterigmatocystis nigra*. L'*A. fumigatus* si comporta in modo assai diverso giacchè, mentre si sviluppa ottimamente in coltura su substrato maidico cotto, contrariamente a quanto ritiene qualche autore, come ad esempio Ceni (l. c.) difficilmente determina l'infezione se non al 5 % e non più di cariossidi vive, ed è anzi abbastanza raro sul mais avariato. L'*A. flavescens* pure con grande difficoltà e forse maggiore dell'*A. fumigatus*, infetta le cariossidi sane e in moltissime prove fatte non sono riuscito ad ottenere che in pochissime cariossidi la penetrazione completa e la diffusione del micelio nello scudetto, in modo tale da dare anche i caratteri esterni di alterazione.

Poca attività infettante hanno pure dimostrato le prove eseguite con colture di *Mucor stolonifer* e *M. racemosus*, a parità di condizioni con le altre.

Le diverse varietà di mais sperimentate hanno pure mostrato una resistenza alquanto diversa. L'*agostano*, il *quarantino giallo* il *caragua giallo*, hanno dimostrate differenze sensibili, ma non grandi, nel comportarsi contro l'infezione artificiale. Più facilmente e rapidamente infettabili sono stati il *cinquantino* e il *caragua bianco*.

È interessante notare la refrattarietà quasi assoluta della varietà *Cuzco* rosso del Perù sulla quale, a parità di condizioni delle altre, nessuno degli ifomiceti studiati, neppure il *Penicillium glaucum*, attecchi e, se si formò un sottil velo di micelio intorno alla cariosside, non riuscì a penetrare nell'interno, nonostante le reiterate prove, esagerando anche le condizioni favorevoli alla infezione. È assai spiacevole che questa magnifica varietà di granturco non si possa sostituire presso di noi ad altre varietà, perchè non riesce a maturare nei nostri climi. Una varietà nostrana è però anche notevolmente resistente alla infezione artificiale cogli ifomiceti sperimentati, il *Mais nero friulano*, del quale, a parità di condizioni, appena il 3 o 4 % viene, e non gravemente, infettato dal *Penicillium glaucum* in confronto ad esempio del cinquantino in cui la percentuale d'infezione può raggiungere il 90 %.

Queste poche osservazioni non credo siano prive d'interesse, ma quello che a me sembra notevolmente importante è il fatto dei vantaggi che, in pratica, presenta l'analisi microscopica delle cariossidi per determinare se debbasi ritenere avariato o no il mais.

Infatti con la sola ricerca microscopica si può determinare l'avaría incipiente, anche quando mancano interamente o sono assai dubbi i caratteri indicati nella istruzione ministeriale.

I caratteri organolettici sono assolutamente insufficienti, come ad esempio il colore splendente, il quale può ritornare benissimo quando una partita di mais ammuffito si faccia asciugare al sole, come sperimentalmente si può provare con grande facilità. Il carattere di spiccate ammuffimenti che, secondo le istruzioni ministeriali, deve ritenersi come segno sicuro di avaría, non sempre c'è, perché in molti casi quando il mais non sia stato conservato in ambiente eccessivamente umido, l'analisi microscopica svela la presenza del micelio, senza che le fruttificazioni esteriori siansi ancora sviluppate quasi affatto.

Nè v'è bisogno di dimostrare quanto siano incerti i caratteri chiamati biologici dalla istruzione suddetta, basati sul fatto che il granturco sano deve dare una elevata percentuale di germinabilità, circa l'80 %, perchè anzitutto questo criterio non è applicabile per le partite sottoposte alla essiccazione e poi perchè il granturco può già essere notevolmente avariato senza presentare una percentuale molto bassa di germinabilità, la quale può poi avversi anche indipendentemente dalla avaría.

Numerose esperienze ho eseguite a tale proposito, ed appunto pel fatto che l'embrione non viene disorganizzato se non assai tardi, contrariamente a quanto molti ritengono, anche nelle cariosiddi invase dal micelio di ifomiceti diversi, ho osservato che si può avere una germinabilità fin del 65 o 70 %, cifra bassa rispetto a quella indicata nella istruzione ministeriale, ma che non di rado si riscontra in partite di mais da semina, perfettamente sane.

In quanto ai caratteri chimici considerati nella istruzione ministeriale, come ha rilevato l'Antonini (l. c. pag. 5) il valutare la proporzione di ceneri non oltre il 5 % è un criterio troppo poco assoluto per venir mai preso di base a un giudizio. La reazione di Gosio al percloruro di ferro è invero il solo carattere che meriti grande considerazione. Non è qui il caso, nè è mia competenza, discutere se la intensità di reazione sia in rapporto con l'intensità di tossicità, ma è fuori dubbio che è in stretto rapporto colla alterazione del mais da ifomiceti e in modo particolare della infezione penicillare.

Nei numerosi saggi che ho avuta occasione di eseguire sui campioni di mais alterato artificialmente nel modo esposto, e su molti altri sottoposti a giudizio o di avaría, con la semplicissima tecnica indicata dal Gosio (*Riv. di Ig. e San. Pubbl. 1896*) posso affermare che la reazione si ha in una alta percentuale di casi, ed anche quando il mais sia alterato da ifomiceti diversi dal *P. glaucum*.

Infatti ho ottenuta nettamente la reazione di Gosio, con 50 gr. di cariosiddi triturate, fortemente avariate per le infezioni sperimentalì di solo *Asper-*

gillus fumigatus; *flavescens*, e *Sterigmatocystis nigra*, contrariamente a quanto asserisce Ceni (Riv. Pell. 1906, pag. 60). Ceni non accenna è vero in quale substrato abbia coltivato *A. fumigatus* e *A. flavescens*, ma quando essi producono gravi alterazioni su cariosidi vive, nel modo da me usato, la reazione di Gosio è quasi sempre spiccatamente positiva.

Ma un criterio assoluto neppure può essere dato dal metodo Gosio come del resto egli stesso riconosce (Riv. Pellagrol. ital. 1906, Gennaio), anzitutto perchè qualche volta la reazione, anche usando le modificazioni suggerite da Volpi-Gherardini, (Riv. Pellagrol. 1906, pag. 109) non si ottiene netta e precisa o per lo meno, per sfumature di colorazione, sull'apprezzamento delle quali vi possono essere divergenze d'impressione subbiettiva, può talvolta lasciare il dubbio anche agendo su mais sicuramente alterato da ifomiceti, poi perchè occorre operare su quanità relativamente grande e si manifesta sicura solo quando l'alterazione è grave. La reazione di Gosio, se è da ritenersi sicuramente probativa e di altissimo valore diagnostico quando è nettamente positiva, non ci può dare indice, per quanto già di per sè favorevole, sicuro quando essa è negativa. Nè risultati appena attendibili si hanno, secondo Volpi-Gherardini, con altri metodi più recentemente proposti cioè con l'acqua ossigenata e col biureto, ecc.

La ricerca microscopica, ripeto, ha il grande vantaggio di poter indicare l'avaría e l'alterazione incipiente, che con nessuno dei metodi indicati finora si riesce a determinare. Io ho potuto riscontrare avariato un campione di mais cinquantino, di seconda raccolta, nel quale diciotto cariosidi su cinquanta rivelavano all'esame microscopico la presenza di micelio, col metodo suindicato, e non rispondevano a nessuno dei caratteri indicati nella istruzione ministeriale, dando negativa anche la reazione Gosio, saggiate su cinquanta grammi di farina dello stesso mais.

La costante presenza del micelio nel campione di cinquantino esaminato, senza alcuna traccia esterna di avaría e con discreto indice di germinabilità, circa del 73 %, potrebbe quasi far sospettare che il micelio stesso si trovi nel cinquantino più spesso di quanto non si creda e quando anche appaia sano e che possa acquistare qualche proprietà tossica con la sola presenza del micelio senza che vi siano tracce evidenti all'esterno, come accade nel *Lolium* o nei *Taumelgetreide*.

Lo stesso cinquantino studiato, tenuto poi in condizioni opportune, ben presto finì col presentare anche caratteri esteriori di alterazione e, solo quando questa era assai evidente e grave, la reazione Gosio diede risultato positivo.

In molti altri casi di avaría leggera e incipiente e persino in campioni dichiarati sani e commerciali dai periti, quando quasi tutti i caratteri indicati dalla istruzione ministeriale erano negativi, compresa la reazione Gosio, ho potuto, mediante l'esame microscopico accurato, giudicare del cattivo stato

di conservazione e della presenza del micelio di ifomiceti, prima che le alterazioni fossero manifeste od accertabili con altri metodi.

Ed in una questione di così grande importanza come la difesa contro la funesta pellagra, nella quale importa vietare nel modo più assoluto e completo l'uso del mais in qualunque modo alterato, io ritengo che sono appunto le alterazioni lievi meno evidenti che meritano attenzione, perchè possono anche essere praticamente le più pericolose: in primo luogo perchè non presentando caratteri evidenti non mettono in guardia dai pericoli chi se ne alimenta; in secondo luogo, non essendo le alterazioni facilmente rilevabili, ingannano i periti i quali possono dichiarare sane e ammettere al libero commercio partite di mais estero quando, secondo le istruzioni ministeriali i grani guasti non superino il 5 %, mentre, in generale, le alterazioni hanno poi tutto il tempo di procedere e diventare gravissime durante il tempo che intercede tra la introduzione o lo sbarco, e il momento in cui è destinato al consumo. Ben a ragione le Commissioni pellagrologiche del Veneto fecero voto che venisse tassativamente soppressa anche la tolleranza del 5 % di cariossidi ammuffite o guaste.

L'analisi microscopica, per chi abbia appena un poco di pratica della tecnica microscopica, eseguita saltuariamente su 15-20 cariossidi ogni centinaio col metodo rapido accennato, può dare un indice più sicuro di tutti gli altri metodi finora usati sul grado di alterazione, e non è nè più difficile nè più lunga delle altre prove, biologica chimica e tossicologica, è applicabile anche alla farina di mais, nè richiede mezzi superiori, quindi ogni ufficiale sanitario che già ha i mezzi per le indagini suddette prescritte dalla istruzione ministeriale, può possedere un microscopio.

L'analisi microscopica non deve naturalmente far trascurare tutti gli altri mezzi di indagine, anche se da sola può dare quasi sempre indizii preziosi, soprattutto quello così importante e spesso decisiva quale la reazione Gosio, ma è certamente degna di essere generalizzata e più conosciuta pei risultati che può dare.

Essa, per quanto neppure accennata nella istruzione ministeriale, è un valido aiuto soprattutto nei casi di alterazione lieve od incipiente, e un ottimo controllo per risolvere i dubbi nei casi, purtroppo assai frequenti, di pareri non conformi dei periti.

Patologia vegetale. — *In qual modo il bacillo della mosca olearia venga trasmesso dall'adulto alla larva.* Nota di L. PETRI presentata dal Socio B. GRASSI,

In una mia Nota precedente (¹) supponeva che nell'ultimo atto della deposizione dell'uovo la femmina del *Dacus Oleae*, portando ripetutamente la proboscide a contatto con l'ovopositore, inoculasse il bacillo, contenuto nella ghiandola impari, esofagea, nell'interno del foro fatto dalla trivella nel pericarpio dell'oliva, non appena che l'uovo vi era stato deposto.

La presenza costante del bacillo intorno all'uovo dopo la deposizione veniva spiegata con una tale ipotesi che mi sembrava assai giustificata dal ripetuto contatto fra proboscide e ovopositore durante la deposizione stessa, come pure dalla contrattilità del diverticolo batterifero esofageo che rende possibile un'iaculazione dei bacilli all'esterno per l'apertura boccale.

Le ricerche eseguite nell'autunno scorso mi permettono ora di dichiarare assolutamente non conforme al vero quella mia supposizione; i risultati ottenuti e che brevemente riassumo qui sotto dimostrano in modo molto evidente che la trasmissione del bacillo dalla madre alla larva avviene in una maniera assai diversa da quella supposta.

1. Le femmine, uccise e fissate con la soluzione satura di sublimato a 95-98° C. durante la deposizione dell'uovo e precisamente quando avviene il contatto fra proboscide e ovopositore, mostrano, nelle sezioni, la faringe assolutamente priva di bacilli, che contiene invece delle quantità più o meno forti di secrezione salivare.

2. L'intestino retto nella femmina si prolunga sino nella trivella seguendo, nella sua porzione terminale, un percorso parallelo a quello della vagina, mantenendosi però sempre dorsale rispettivamente a quest'ultima.

L'orifizio anale si apre accanto alla vulva in un infossamento che può denominarsi cloaca (V. fig. semischematica) perchè comune alla via genitale e intestinale.

3. Dopo un certo tempo dalla nascita, variante a seconda della stagione, la femmina presenta una grande quantità di bacilli, oltre che nel diverticolo impari esofageo e nell'intestino medio, anche nelle numerosissime ghiandole anali digitiformi che vengono a sboccare intorno alla terminazione rettale.

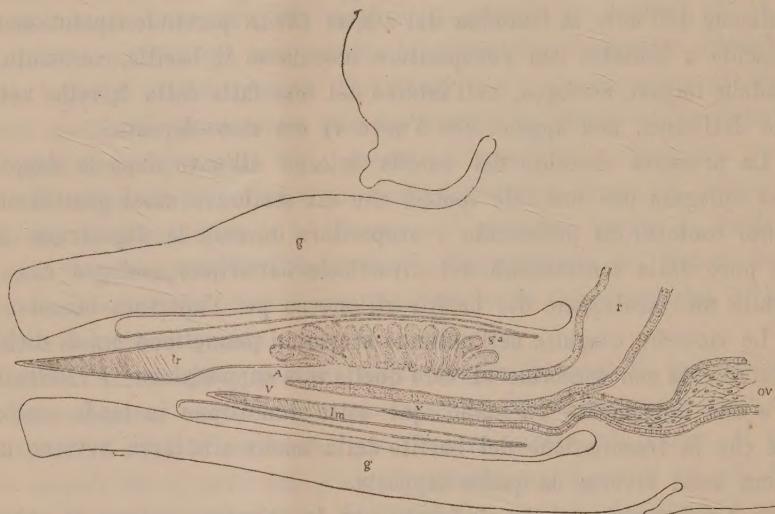
4. Le femmine, uccise e fissate con la soluzione satura di sublimato a 95-98° C. durante la deposizione dell'uovo, mostrano, nelle sezioni, i bacilli

(¹) *Nuove ricerche sopra i batteri della mosca olearia*, R. C. R. Accad. Lincei, vol. XV, serie 5^a 1^o sem. fasc. 4^o 1906.

nell'estremità del retto e nella vulva, e si può seguire la loro derivazione dalle ghiandole anali, dove, come ho detto, si trovano accumulati.

5. Le sezioni del pericarpio dell'oliva contenente l'uovo appena deposto, presentano i bacilli in piccolo numero intorno alla regione micropilare.

6. Le sezioni eseguite in pericarpi contenenti l'uovo poco prima della uscita della larva, mostrano i bacilli fortemente moltiplicati intorno al micropilo.



Sezione longitudinale dell'ovopositore con la trivella retratta (semischematica). — *g*, guaina dell'ovopositore. — *ga*, ghiandole anali contenenti i bacilli. — *A*, ano. — *V*, vulva. — *v*, vagina. — *r*, retto. — *ov*, ovidutto. — *tr*, estremità della trivella. — *lm*, valva membranosa della trivella limitante dal lato ventrale l'apertura genito-intestinale.

Sino ad ora non ho potuto constatare bacilli nell'interno dell'uovo; sembra molto probabile quindi che la larva se ne infetti direttamente quando essa, rompendo l'involucro dell'uovo all'estremità micropilare, inevitabilmente viene a contatto per mezzo della sua regione boccale con i bacilli sviluppatisi intorno al micropilo.

E. M.

